

L'ENTROPIE

SON RÔLE
DANS LE DÉVELOPPEMENT HISTORIQUE
DE LA THERMODYNAMIQUE

THÈSE
POUR LE DOCTORAT ÈS LETTRES

présentée à la Faculté des Lettres de l'Université de Paris

PAR

CHARLES BRUNOLD

Agrégé des Sciences Physiques,

Ancien professeur au Lycée Saint-Louis et à l'École Normale Supérieure de Sèvres,
Proviseur du Lycée de Vendôme.

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120, PARIS

1930

L'ENTROPIE

SON ROLE DANS LE DÉVELOPPEMENT HISTORIQUE DE LA THERMODYNAMIQUE

THÈSE

POUR LE DOCTORAT ÈS LETTRES

présentée à la Faculté des Lettres de l'Université de Paris

PAR

CHARLES BRUNOLD

Agrégé des Sciences Physiques,

Ancien professeur au Lycée Saint-Louis et à l'École Normale Supérieure de Sèvres,
Proviseur du Lycée de Vendôme.

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120, PARIS

1930

Vu, le 2 juillet 1929 :

*Le Doyen de la Faculté des Lettres
de l'Université de Paris,*

H. DELACROIX.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.



A Monsieur Sébastien CHARLÉTY,

Recteur de l'Académie de Paris.

Hommage de ma reconnaissance et de mon très respectueux dévouement



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PRÉFACE

LA Science, qui peut être considérée comme une tentative d'extension du déterminisme à tous les domaines de la connaissance, ne saurait avoir d'autres limites, dans cette extension, que celles que les faits lui imposeront. Toute doctrine qui spéculer sur l'absence ou l'existence de ces limites et sur la place qu'elles peuvent occuper cherche à définir son propre domaine, soit qu'elle l'identifie avec celui de la Science, soit qu'elle veuille limiter ce dernier pour sauvegarder le sien. Toute critique de la Science faite d'un point de vue étranger à celle-ci définit, avant tout, ce point de vue. La Science définit son domaine en progressant. Qui veut en apprécier la valeur doit se placer en elle et la suivre dans son développement. Il n'y en a pas d'autre critique que celle qui se fonde sur son histoire.

Que devons-nous demander à cette histoire ?

La Science s'établit par la rencontre de l'esprit et des choses. Les moyens que l'esprit utilise pour assimiler celles-ci, il les a formés ou développés au cours d'acquisitions antérieures ; c'est avec ce qu'il sait déjà qu'il va à la recherche de ce qu'il ignore. La Science, dans une certaine mesure, est une projection de l'ancien sur le nouveau. Comment se fait cette projection ? Y a-t-il conflit entre l'ancien et le nouveau, asservissement de celui-ci par celui-là ou conciliation des deux éléments et, puisque de toutes les sciences du réel,

c'est la Mécanique qui s'est formée la première, la Science tout entière est-elle une immense colonie de la Mécanique ou, au contraire, se développe-t-elle comme une vaste fédération dont la constitution se transforme à chaque annexion pour s'adapter à de nouvelles nécessités ? L'histoire de la Science, dans ce qu'elle a de plus intéressant pour la théorie de la connaissance, est une histoire de ces annexions.

Il est, à ce point de vue, un chapitre de la Physique dont le développement est assez avancé pour qu'on puisse l'étudier avec profit ; c'est celui qui traite des rapports de la chaleur et du travail mécanique et auquel les physiciens du xix^e siècle ont donné le nom, qui en définit suffisamment les tendances, de *Théorie mécanique de la chaleur*. Cette science particulière, qui s'est élargie peu à peu, est devenue la Thermodynamique moderne. « Dans l'étude de la nature, écrit Tyndall au début de son livre sur *La Chaleur*, on voit en jeu deux éléments appartenant respectivement, l'un au monde des sens et l'autre au monde de la pensée. Nous observons un fait et nous cherchons à le rapporter à une loi ; nous partons d'une loi et nous cherchons à mettre le fait sous sa dépendance. L'un est la théorie, l'autre est l'expérience... » Et l'auteur ajoute : « Rien n'est plus apte à faire ressortir la réaction mutuelle et féconde de ces deux éléments que l'histoire du sujet que nous traitons (1). »

Ceux qui ont fondé la Théorie mécanique de la chaleur, Carnot, Mayer, Helmholtz, Clausius, n'avaient à leur disposition, pour édifier cette nouvelle doctrine,

(1) John Tyndall, *La chaleur considérée comme un mode de mouvement*. Traduit de l'anglais par l'abbé Moigno. Paris, 1864, p. vii.

que la Mécanique qui avait atteint à la fin du xviii^e siècle, avec Lagrange, un haut degré de perfection. Comment cette science a-t-elle pu être utilisée dans l'étude des phénomènes de la chaleur, par quelles démarches l'esprit a-t-il pu ramener à la Mécanique les faits d'un ordre si essentiellement nouveau et différent en apparence, quelle résistance les faits ont-ils offerte à cette réduction, telles sont les questions importantes qui se posent à celui qui veut étudier l'histoire de la Science dans ce domaine.

Cette histoire a souvent été esquissée. La plus remarquable des études consacrées à ce sujet est, à notre connaissance, le livre d'Ostwald sur *l'Energie*. L'histoire du concept d'énergie est celle d'un des plus grands efforts dépensés par les savants du xix^e siècle pour réaliser l'unité de la Physique. Dans la Théorie de la chaleur, où cette histoire est de beaucoup la plus intéressante, l'extension du concept d'énergie est, que les promoteurs de ce mouvement l'aient voulu ou non, une vaste tentative d'annexion par la Mécanique d'un nouveau domaine de faits. Partant, une histoire du concept d'énergie dans ce domaine est, en quelque sorte, l'histoire de la conquête racontée par le conquérant. Celui-ci, si impartial qu'il puisse être, est naturellement porté à exagérer ses propres succès et à méconnaître les concessions qu'il a dû faire à son partenaire. Une histoire du concept d'entropie, au contraire, est surtout l'histoire de la résistance que les faits ont opposée à leur annexion à la Mécanique. Au lieu de suivre, comme l'a fait Ostwald, le courant d'idées qui a envahi la Physique au xix^e siècle, nous nous plaçons, pour l'observer, sur le plus grand obstacle que ce courant ait rencontré dans sa progression. Qu'on ne nous reproche pas d'être tombé dans un excès opposé à celui que nous venons de signaler et d'avoir trop vu les choses par « l'autre bout ». Nous ne

voulons pas méconnaître les succès, dont quelques-uns ont été faciles, du grand mouvement que nous étudions, mais l'histoire de ces succès est bien connue. La notion d'énergie, qui a eu une immense fortune, a donné lieu à d'innombrables exposés d'ensemble, parmi lesquels on peut trouver quelques-unes des plus belles pages de la littérature scientifique. Aussi ne rappellerons-nous ces succès que dans la mesure où cela est nécessaire pour donner à notre étude l'unité dont elle a besoin.

Dans l'histoire de la Théorie de la chaleur, qui se confond dans ses grandes lignes avec celle de la Thermodynamique, il y a trois grandes étapes auxquelles correspondent les trois divisions principales de notre travail.

La première de ces étapes est constituée par l'œuvre audacieuse de Carnot qui jette en 1824 les bases de la théorie et parvient, d'un seul coup, à mettre en lumière le caractère fondamental et spécifique des faits nouveaux, tout en faisant servir à cette étude les ressources que la Mécanique seule peut lui fournir. Mais il doit accepter, faute de mieux, les idées qui ont cours à son époque sur la nature de la chaleur. Par là, son œuvre devra être rectifiée ou complétée. La doctrine de Carnot, développée par Clapeyron en 1834, tombe dans un oubli de quinze années.

Dans une deuxième étape, qu'on peut faire commencer en 1830, s'élabore la doctrine de l'équivalence de la chaleur et du travail et celle, plus vaste, de la conservation de l'énergie. C'est devant ce grand système d'idées que réapparaît en 1850 la théorie de Carnot. Un physicien génial, Clausius, l'incorpore à la Physique nouvelle et, dans une œuvre considérable qui se poursuit jusqu'en 1855, crée la Thermodynamique moderne.

En 1855, Rankine établit les fondements de l'Energétique, théorie générale des faits physiques qui, tout en se rattachant étroitement à l'annexion de la chaleur

par la Mécanique, inaugure une méthode nouvelle qui connaîtra un grand succès dans la dernière période de l'histoire de la Thermodynamique. C'est à cette période que se rattache naturellement l'œuvre de Rankine.

Tandis que Clausius publie ses derniers mémoires sur la théorie de la chaleur, Andrews, dans des expériences célèbres (1863), prépare la constitution d'une théorie générale des fluides et Sainte-Claire-Deville, dans des travaux non moins mémorables (1863), montre l'analogie qui existe entre les équilibres physiques et les équilibres chimiques.

Ces recherches expérimentales sont à l'origine des travaux théoriques de Massieu (1869), de Gibbs (1876), qui illustreront la dernière époque de l'histoire de la Thermodynamique, avec ceux de Helmholtz (1882), de Duhem (1886), de Gouy (1889).

Enfin, si la Théorie cinétique de la matière est constituée aujourd'hui en un chapitre distinct de la Physique, son histoire est étroitement liée à celle de la Théorie de la chaleur, et Joule, Clausius, Maxwell, Gibbs et Helmholtz se sont également illustrés dans les deux sciences. L'Energétique ne diffère que par ses méthodes du mécanisme traditionnel de la Théorie cinétique et elles ont toutes deux le même but, celui de réaliser l'unité finale de la Science. Aussi étudierons-nous simultanément ces deux aspects de la même tendance, ne les séparant que dans la mesure où ils se sont séparés dans l'histoire de la Théorie de la chaleur.

C'est la dernière époque de cette histoire qui sera la plus intéressante pour nous, parce qu'elle nous montrera, dans le champ délimité par Clausius, le mécanisme sous ses différentes formes aux prises avec les faits qu'il se propose d'annexer.

On ne saurait évidemment trouver dans cette étude l'histoire des applications du principe de Carnot et

de l'utilisation du concept d'entropie dans les diverses branches de la Physique: Electricité, Théorie du rayonnement, etc.... On s'étonnera peut-être de n'y pas trouver l'histoire des innombrables discussions auxquelles ont donné lieu les tentatives d'application à l'Univers des principes de la Thermodynamique, depuis que Clausius, dans une proposition célèbre, a affirmé que « l'entropie de l'univers tend vers un maximum (1). »

Cette théorie du monde est une extension bien audacieuse d'un principe qui n'a été établi, comme tous les autres principes de la Physique, que dans le domaine restreint qui intéresse notre activité. « Enoncé pour un système fini, a écrit Verdet peu de temps après que Clausius eut esquissé cette théorie de l'Univers, elle ne répugne pas à l'esprit, mais étendue à un système illimité, à l'Univers *supposé infini*, elle est complètement vide de sens (2). »

Cependant, beaucoup de physiciens, et des plus grands, ont suivi Clausius dans cette voie, mais les spéculations de cette nature, si elles ont leur origine dans certaines lois de la Physique, possèdent un caractère très différent de ce qui fait le contenu habituel de cette science. Boltzmann, a qui l'on doit une explication fort séduisante de l'évolution de l'Univers au moyen d'éléments empruntés à la Théorie cinétique des gaz, a parfaitement défini, à notre avis, la valeur de pareilles déductions quand il a écrit : « Assurément, personne ne prendra de telles spéculations pour d'importantes découvertes, ni pour le but le plus élevé de

(1) *La théorie mécanique de la chaleur*, traduction Folie. Paris, 1868, p. 420.

(2) Verdet, *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris, 1868, p. 166.

la science comme le faisaient les anciens philosophes. Mais il n'est pas du tout certain qu'il soit juste de les tourner en dérision et de les regarder comme tout à fait oiseuses. Qui sait si elles n'élargissent pas l'horizon de notre cercle d'idées et ne font pas aussi avancer la connaissance des données de l'expérience en augmentant la mobilité de nos pensées (1) ? » L'étude historique de ces spéculations, dans les rapports qu'elles peuvent avoir avec le concept d'entropie, peut être du plus grand intérêt, mais elle n'intéresse pas la recherche du rôle de ce concept dans le développement historique de la *Thermodynamique*, recherche qui est le but de notre étude. Ces spéculations, soustraites d'avance au contrôle de l'expérience, tribunal suprême qui juge sans appel toute activité scientifique, sont privées de l'un des éléments dont la confrontation perpétuelle fait tout l'intérêt de l'histoire que nous tentons ici : la pensée théorique et l'expérience, l'idée et le fait.

Notre but serait atteint si nous avions pu faciliter l'œuvre du philosophe de la Science en fournissant à ses réflexions une matière déjà élaborée et si nous avions contribué ainsi, dans la plus modeste mesure, au rapprochement si désirable de la Science et de la Philosophie.

Ajoutons que ce travail n'est pas une œuvre de vulgarisation. Nous n'avons pas hésité à employer le langage mathématique quand cela a été nécessaire, mais nous avons réduit son utilisation au minimum indispensable pour donner une idée précise des théories dont nous avons retracé l'histoire.

(1) Boltzmann, *Leçons sur la théorie cinétique des gaz*, traduction Gallotti, II, p. 251.

INTRODUCTION

LES BASES MÉCANIQUES DE LA THÉORIE DE LA CHALEUR. LE CONCEPT D'ÉNERGIE MÉCANIQUE.

La théorie de la chaleur emprunte à la Mécanique son esprit et sa méthode. — Le principe général de la Statique. — Le concept de travail mécanique. — Inconvénients de la désignation des concepts par les mots empruntés au vocabulaire courant. — Comment on peut mettre le principe de la Statique sous la forme d'une loi d'invariance, de conservation ou de compensation. — L'extension par Leibniz du principe précédent à la Dynamique. — La signification de la relation découverte par Leibniz.

PUISQUE le développement historique de la Théorie de la chaleur se présente comme une tentative de généralisation et d'extension de la Mécanique, il est indispensable de savoir quels sont les résultats et les moyens que cette science va utiliser dans l'entreprise que nous voulons étudier. On ne peut comprendre la signification du grand effort théorique qui a permis d'édifier la Thermodynamique qu'en le rattachant à la science dont il dérive naturellement. C'est dans l'histoire de la Mécanique qu'il faut rechercher l'origine des habitudes de pensée que les savants transporteront dans la Théorie de la chaleur et les formes-types dans lesquelles, par un souci qui est, sans doute, tout à la fois besoin de commodité et d'économie dans la pensée, d'unité dans la Science et attachement profond aux explications par

le mouvement, ils s'efforceront de faire entrer les faits qu'ils n'ont pas encore étudiés.

Si les moyens par lesquels s'est réalisé le rattachement de la Théorie de la chaleur à la Mécanique diffèrent entre eux, le principe de ce rattachement, qui est toujours le même, consiste dans une assimilation conçue de manières diverses entre le travail mécanique et la chaleur et leur fusion dans un concept plus général que Helmholtz a d'abord appelé la « force » et que nous nommons aujourd'hui l'énergie. L'extension du concept d'énergie est l'aspect le plus important de l'annexion à la Mécanique de la Théorie de la chaleur. Aussi allons-nous rappeler brièvement les origines de ce concept et montrer, chemin faisant, comment les lois physiques peuvent se mettre sous la forme de lois de conservation ou d'invariance. Cela nous aidera à comprendre plus tard les démarches par lesquelles Clausius a créé le concept d'entropie et l'usage que les physiciens ont fait de ce concept dans le développement de la Thermodynamique.

On peut dire que tout le développement de la Statique, depuis les réflexions d'Aristote sur l'équilibre du levier, se ramène à la découverte du principe dont Duhem a trouvé les premières traces au début du ^{xiii}^e siècle dans les travaux de Jordanus de Nemore. L'idée de la conservation du travail, qui est le fond de ce principe, apparaît dans les recherches de Stévin sur l'équilibre des poulies et dans les réflexions géniales de Galilée à propos du problème du plan incliné. Stévin observe que, dans une poulie, le produit de chacun des poids qui s'équilibrent par le déplacement qu'on peut lui faire subir est le même pour tous les poids, et Galilée fait une constatation analogue pour toutes les machines simples, montrant qu'il y a égalité entre le travail de la puissance et celui de la résistance.

Descartes, à son tour, fait du principe de la conservation du travail la base de sa Statique, mais c'est Bernouilli, dans une lettre adressée à Varignon le 26 janvier 1717, qui en donne le premier un énoncé général : « En tout équilibre de forces quelconques, en quelque manière qu'elles soient appliquées, et suivant quelques directions qu'elles agissent les unes sur les autres, ou médiatement, ou immédiatement, la somme des Energies affirmatives sera égale à la somme des énergies négatives prises affirmativement (1). » Ici, le mot énergie est pris dans le sens de travail.

Enfin Lagrange, dans sa *Mécanique analytique*, entreprend de ramener le principe fondamental de la Statique à une proposition plus intuitive, à savoir qu'un poids ne saurait remonter spontanément, idée qui se rapproche de cette autre que du travail ne saurait être créé à partir de rien ou que *la réalisation du perpétuel moteur est impossible*.

Il est essentiel de remarquer que le concept de travail tire toute sa valeur du fait qu'il permet de mettre la proposition fondamentale de la Statique sous la forme d'un principe de conservation. Grâce à la considération de ce concept, on peut énoncer d'une manière claire et commode les conditions d'équilibre des forces dans une machine simple. La grandeur désignée par le mot travail est un *invariant* des opérations mécaniques. C'est pour cette raison qu'on lui a donné un nom et qu'on en a fait la notion la plus importante de la Mécanique.

Dans les exposés didactiques, où l'on ne saurait évidemment retracer l'évolution historique des principes

(1) Cité par Duhem, *Les origines de la statique*, Paris, 1905, II, p. 267.

qui, seule cependant, permet d'en comprendre véritablement le sens, on justifie l'introduction dans la Science du concept de travail par les considérations suivantes : « Supposons, dit-on par exemple, qu'on ait à élever 20 kilogrammes à 10 mètres de hauteur. On peut, pour cela, élever séparément chaque kilogramme d'abord d'un mètre, puis d'un mètre, puis d'un autre mètre. Ainsi l'opération globale se trouve être décomposée en une série d'opérations identiques qui ont pour but d'élever un kilogramme de un mètre et le nombre de ces opérations s'obtient en faisant le produit du nombre des kilogrammes par le nombre de mètres dont il faut les élever. » C'est ainsi que Maxwell, dans son remarquable ouvrage élémentaire sur *La Chaleur*, montre que le travail d'une force qui déplace son point d'application dans sa propre direction s'obtient en faisant le produit de la grandeur de la force par la valeur du déplacement. Ce mode d'exposition ne doit cependant pas nous tromper sur la signification de la notion de travail. « A proprement parler, écrit fort justement dans une note l'éminent traducteur du livre de Maxwell, il n'y a pas là de démonstration, mais une simple définition explicative, associée avec une idée de la fatigue musculaire que l'on éprouverait si l'on procédait aux opérations décrites par l'auteur (1). »

L'expérience montre que dans un système de poulies, un plan incliné ou toute autre machine simple dans laquelle deux forces f_1 et f_2 s'équilibrent, les déplacements x_1 et x_2 qu'on peut leur faire subir sont liés par la relation :

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{x_2}{x_1}$$

ou

$$f_1 \times x_1 = f_2 \times x_2$$

(1) Maxwell, *La chaleur*, traduction G. Mouret. Paris, 1891, note, p. 113.

Cette seconde forme de la même relation fait mieux apparaître la symétrie qui existe entre les quantités qui se rapportent à la première force et celles qui concernent la seconde. Elle est, à cause de cela, plus aisée à retenir. Il suffit, pour rappeler la loi de l'équilibre des deux forces, d'affirmer que le produit $f \times x$ de chacune d'elles par le déplacement qui lui correspond garde la même valeur. L'expression du principe sera plus aisée si l'on donne un nom à ce produit. On aurait pu songer, pour désigner les divers concepts de la Mécanique ou de la Physique, à leur attribuer le nom du savant qui a le plus contribué à leur introduction dans la Science. Rien n'empêchait, par exemple, d'appeler le produit $f \times x$ le *galilée* et de dire que *le galilée de la puissance est égal à celui de la résistance*. Le nom de certains savants n'a été rappelé que dans l'appellation de certaines unités : le poncelet, le joule, le watt, le coulomb, le volt, l'ampère, le farad, etc..... Pour les concepts de la Mécanique ou de la Physique, on a préféré utiliser des mots du vocabulaire courant comme : force, masse, travail, énergie, puissance, flux, intensité, etc..... ; mais ces mots, transportés dans le domaine scientifique, ont acquis une signification souvent assez différente de celle qu'on leur donne dans le langage ordinaire et une précision dont ils n'avaient nul besoin dans ce langage. Ces mots qui n'ont, certes, pas été choisis au hasard, sont destinés à donner aux lois qui les utilisent un énoncé concret, qui parle à l'esprit et facilite l'enregistrement de ces lois dans la mémoire. Ce bénéfice, qui a sa valeur, est compensé par un grave inconvénient. Les mots du langage vulgaire, incorporés à celui de la Science, transportent inévitablement avec eux une signification imprécise ou parfois trop concrète. Par eux les énoncés des lois deviennent en apparence si intelligibles qu'ils semblent nous dispenser de recourir

à la définition de chaque concept. Cet inconvénient nous apparaîtra nettement quand nous rencontrerons les contradictions que la notion d'énergie a introduites dans la Physique.

Le produit de la force par le déplacement qui lui correspond dans une machine simple où l'équilibre est réalisé, quantité nécessaire à l'expression du principe général de la Statique, fut donc appelé le *travail*. Comme, d'autre part, le déplacement de l'une des forces s'effectue dans sa propre direction, tandis que pour l'autre force il se fait en sens inverse, il suffit de compter *positivement* le travail dans le premier cas, *négativement* dans le second, pour faire apparaître une compensation entre la perte de travail qui correspond à l'une des forces et le gain qui correspond à l'autre. Avec ces conventions, le principe général de la Statique s'exprime par la *conservation du travail* dans les machines simples.

Dans l'histoire très longue de la Dynamique, nous ne retiendrons que l'extension, amorcée par Leibniz, du principe de la Statique aux phénomènes du mouvement. La relation fondamentale de la Dynamique :

$$f = m \times \gamma,$$

exprimant la proportionnalité entre la force f qui agit sur un corps de masse m et l'accélération γ que cette force lui communique, conduit immédiatement à une relation importante connue sous le nom de *théorème des forces vives*. Si l'on multiplie en effet les deux membres de la relation fondamentale écrite ci-dessus par le déplacement infiniment petit dx que la force est susceptible de provoquer dans sa propre direction, le premier membre devient l'expression du travail qui correspond à ce déplacement, tandis que le second s'identifie avec la variation infiniment petite d'une

quantité déterminée qui est le demi-produit de la masse du corps sur lequel agit la force par le carré de sa vitesse. Leibniz sut montrer tout l'intérêt que pouvait présenter la considération du produit de la masse par le carré de la vitesse du corps en mouvement, produit qu'il opposait à celui de la masse par la vitesse que Descartes avait voulu utiliser pour mesurer l'action des forces. Pour Descartes, comme pour Leibniz, il s'agissait de rechercher l'invariant qui permettrait de donner à la loi de l'action des forces la forme d'un principe de conservation. Ce que nous avons dit de la relation trouvée par Leibniz montre assez que l'invariant recherché ne pouvait être que la somme des travaux des forces et des quantités dont les variations sont précisément égales à ces travaux et que Leibniz appela « forces vives ». La force vive, dont la création ou la disparition correspond à une dépense ou à une création de travail, est donc une quantité de la même nature qu'un travail. Par elle se généralise aisément le principe de la Statique qui devient dans la Dynamique *le principe de la conservation de la somme des travaux et des forces vives*.

La relation découverte par Leibniz n'est, on le voit suffisamment, que la forme mathématique sous laquelle se traduit, dans le domaine de la Mécanique, le principe de causalité, et cela, au dire même de l'auteur, qui, dans sa lettre à l'Hospital du 15 janvier 1696, affirme que « le principe de l'égalité de la cause et de l'effet..., est à la base de [son] évaluation de la force » (1).

Cent cinquante ans plus tard, les idées de Leibniz devaient conduire aisément à la découverte de la loi de l'équivalence de la chaleur et du travail et donner de celle-ci une explication très simple.

(1) Cité par Ostwald, *L'énergie*. Paris, 1924, p. 47.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

L'ŒUVRE DE SADI-CARNOT.

LES ORIGINES DU PRINCIPE D'INVOLUTION ⁽¹⁾

Intérêt que présente pour notre étude l'œuvre de Carnot. — Les préoccupations utilitaires qui ont inspiré cette œuvre. — La méthode de Carnot. — La base mécanique de la théorie : l'impossibilité du mouvement perpétuel. — Les idées admises par Carnot sur la nature de la chaleur. — Le principe de Carnot. — L'analogie entre les machines à feu et les machines hydrauliques. — L'idée de cycle. — La réversibilité. — La machine parfaite. — Le rendement maximum ne dépend pas de l'agent. — Les conséquences déduites par Carnot de sa théorie. — La fonction de Carnot. — Les idées de Carnot, révélées par Notes posthumes, sur l'équivalence entre la chaleur et le travail. — Le rôle des conceptions mécanistes dans l'œuvre de Carnot. — Quel devait être le développement ultérieur de la Thermodynamique, tel que l'avaient préparé les travaux de Carnot.

(1) En désignant par le mot *involution* les transformations qui conduisent de l'hétérogène à l'homogène, et en réservant le mot *évolution* pour désigner les transformations qui, comme celles de la biologie, conduisent, au contraire, de l'homogène à l'hétérogène, nous nous conformons au *Vocabulaire de la Société française de philosophie*. (V. *Evolution*, p. 227.)

Il est intéressant de remarquer que le mot *in-volution* est exactement le calque latin du grec ἐν-τροπή, d'où Clausius a tiré *entropie*.

LE concept d'entropie ayant été introduit dans la Science par Clausius après 1850, il peut paraître inutile de faire remonter notre étude au travail de Sadi-Carnot, publié un quart de siècle plus tôt, en 1824. En réalité, l'œuvre de Clausius, en ce qui intéresse le second principe de la Thermodynamique, consiste essentiellement dans une adaptation de la pensée de Carnot à une doctrine nouvelle sur la chaleur. La théorie de Carnot, exposée dans le cadre que lui imposait la doctrine du calorique matière, devait, après la découverte de l'équivalence de la chaleur et du travail, subir un rajustement ou, pour mieux dire, une traduction qui, tout en modifiant la forme que Carnot avait donnée à ses déductions, n'en altérerait pas le contenu.

L'œuvre de Carnot nous est doublement précieuse à connaître car, à côté des importants résultats qu'elle apporte, elle introduit dans la Science des idées d'une grande originalité qui se montreront très fécondes et parce qu'elle inaugure, de ce fait, une méthode qu'utiliseront tous les continuateurs de Carnot. Les notions de *cycle*, de *réversibilité*, que la Science doit à la pensée géniale de ce savant, se retrouveront dans les travaux de tous ceux qui ont contribué au développement de la Thermodynamique et qui sont venus puiser dans l'œuvre de Carnot comme à une source généreuse. C'est pour cela que H. Poincaré n'a pas craint, malgré les lenteurs qu'impose dans l'exposé d'une science la méthode historique, et malgré le caractère erroné des idées sur la chaleur que suppose l'œuvre de Carnot, de placer l'étude du contenu de cette œuvre au début de sa *Thermodynamique*.

Le mémoire de Sadi-Carnot a pour titre : *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*.

Abordant pour la première fois, dans une grande théorie, le problème des rapports de la chaleur et du travail, aux prises avec un langage mal approprié aux besoins de ce nouveau et vaste problème, langage dont il sentira à chaque instant la gêne, un penseur de génie va réaliser l'œuvre théorique la plus belle de tous les temps, la plus originale et la plus audacieuse, à coup sûr, et qui, vingt-cinq ans plus tard, quand W. Thomson la tirera de l'oubli dans lequel elle était tombée, suscitera l'admiration de tous les penseurs éminents du XIX^e siècle.

Dans le court opuscule qui est l'œuvre unique de Carnot (ses autres travaux n'ayant été connus que longtemps après sa mort, au moment où ils n'offraient plus qu'un intérêt historique), l'auteur se propose de rechercher comment on pourrait améliorer le rendement des machines à feu. Il pose en principe qu'il est nécessaire, pour produire du travail au moyen de ces machines, de faire appel à deux sources de chaleur à des températures différentes. S'appuyant, d'une part, sur l'impossibilité qu'il y a à vouloir réaliser le mouvement perpétuel et, d'autre part, sur les idées en cours concernant la nature de la chaleur, il en déduit, en particulier, que la puissance motrice de ce fluide, c'est-à-dire le travail maximum qu'elle permet d'obtenir, ne dépend que des températures entre lesquelles se fait le transport de la chaleur.

Ceux qui savent quelle a été l'immense portée des réflexions dont est sorti le plus grand principe de la philosophie naturelle peuvent être étonnés de la forme modeste, essentiellement utilitaire, que l'auteur donne au but de ses recherches. Frappé par le développement que la machine à vapeur a prise en Angleterre, ranimant l'exploitation de la houille et la fabrication du fer, le capitaine du génie Sadi-Carnot rêve de ravir à ce pays

une pareille source de richesses et « d'ancrantir cette puissance colossale » (1) que possède l'Angleterre. Mais le fils généreux de la Révolution voit aussi les services que peut rendre la machine à vapeur à la navigation qui permet « de parcourir des régions encore sauvages, de porter les fruits de la civilisation sur des points du globe où ils eussent été attendus encore bien des années » (2) et qui « tend à réunir entre eux les peuples de la terre comme s'ils habitaient tous une même contrée » (3).

L'importance ou la générosité de ces préoccupations ne sauraient faire oublier le but essentiellement pratique du travail de Carnot. A ceux qui feignent de croire que la Science n'a pas d'autre but que d'accroître notre bien-être matériel et de servir nos ambitions, il est bon de rappeler que les spéculations les plus élevées ont souvent leur origine dans des recherches purement techniques. C'est à propos de l'éclairage des rues de Paris que Lavoisier a poursuivi ses célèbres travaux sur les combustions et qu'il a fondé la Chimie moderne. C'est en réfléchissant sur l'équilibre du levier, du plan incliné ou de la poulie que les savants ont jeté les bases de la Mécanique. Mesurons le chemin suivi depuis Archimède jusqu'à la vaste synthèse relativiste ; nous ne nous étonnerons plus de voir que l'étude des machines à vapeur nous a mis pour la première fois en contact avec le phénomène universel du mouvement de la chaleur, auquel se rapportent les grandes spéculations de Clausius et de ceux qui l'ont suivi.

La question que se proposait d'étudier Carnot appa-

(1) P. 4.

(2) P. 4.

(3) P. 5.

raitrait extrêmement complexe à un chercheur d'aujourd'hui. Le rendement d'une machine à vapeur dépend en effet de nombreux facteurs. Pour étudier séparément l'influence de chacun d'eux, il faudrait faire de pénibles expériences dont les résultats seraient, sans doute, d'une exploitation difficile. La méthode suivie par Carnot est, à ce point de vue, bien audacieuse, car c'est au raisonnement seul qu'il va faire appel dans ses recherches.

Avec une ampleur de vue qui apparaît dès le début de son mémoire, il pose la question qui le préoccupe dans toute sa généralité, et l'on peut entrevoir tout de suite que ses déductions vont dépasser singulièrement le but particulier qui était défini dans le titre modeste de son opuscule. « Le phénomène de la production du mouvement par la chaleur n'a pas été considéré sous un point de vue assez général. On l'a considéré seulement dans des machines dont la nature et le mode d'action ne lui permettaient pas de prendre toute l'étendue dont il est susceptible (1). » Carnot va chercher à envisager le problème « indépendamment d'aucun mécanisme, d'aucun agent particulier. » Ainsi les raisonnements établis seront applicables à toutes les machines « quelle que soit la substance mise en œuvre et quelle que soit la manière dont on agisse sur elle » (2).

Le sujet traité par la théorie imposait naturellement à celle-ci le cadre de la Mécanique. Une machine à feu est destinée, comme une poulie ou un treuil, à produire du travail. Mais, tandis que dans ces dernières c'est du travail qui est dépensé pour produire du

(1) P. 7.

(2) P. 8.

travail, dans les machines à feu, la même production s'obtient par l'utilisation de la chaleur. On verra même comment Carnot, par l'ingénieux artifice des machines couplées, utilisera dans ses raisonnements un dispositif qui consommera et produira du travail, comme une machine simple, la chaleur ne jouant dans ce dispositif qu'un rôle accessoire. Ainsi allait s'opérer naturellement le rapprochement de deux concepts auxquels on faisait correspondre deux entités distinctes : le *travail* et la *chaleur*.

La Mécanique n'était pas seulement le terrain qui s'offrait naturellement à Carnot. C'était le seul terrain solide sur lequel il pouvait édifier son œuvre théorique. Le mouvement perpétuel est une utopie à laquelle il faut renoncer : telle est l'affirmation que Carnot va mettre à la base de ses déductions.

L'histoire des innombrables tentatives, toutes suivies d'échecs, pour échapper à la dure loi du travail et réaliser une machine qui fonctionnerait sans cesse, produisant du travail sans rien consommer, avait depuis longtemps découragé l'acharnement obstiné des plus grands chercheurs. Peut-être aussi, comme le dit Ostwald (1), certains savants, tel Stévin, étonnés de ne pas voir fonctionner le dispositif qu'ils avaient imaginé, surent tirer parti de leur échec pour en déduire un principe négatif sur lequel ils purent asseoir des explications nouvelles, et l'on sait l'usage que fit Stévin de l'impossibilité du mouvement perpétuel pour étudier l'équilibre d'un corps posé sur un plan incliné. De même que les insuccès dans la recherche de la pierre philosophale ont orienté la Chimie dans la voie du progrès, les recherches infructueuses, tentées dans les do-

(1) *L'énergie*. Paris, 1924, p. 20.

maines les plus divers pour réaliser le mouvement perpétuel, ont beaucoup contribué à l'extension de la Physique.

Le caractère négatif de la proposition qu'allait utiliser Carnot appartient à beaucoup de nos connaissances intuitives. Il n'est pas sans intérêt de remarquer qu'il se retrouve dans les deux principes qu'Einstein a posés au seuil de la *Théorie de la relativité restreinte* et de la *Théorie de la relativité généralisée*. La théorie de Carnot montre tout le parti que l'esprit peut tirer d'une intelligente négation qui définit nos possibilités, permet de fixer une limite à certains phénomènes et de chercher quelle doit être la forme que peuvent prendre les lois physiques, pour qu'elles ne soient pas en contradiction avec le principe initial.

Le mouvement perpétuel est le nom donné à deux choses distinctes qu'on peut appeler, avec Duhem, le *perpétuel moteur* et le *perpétuel mobile* (1).

Combinaison des dispositifs mécaniques ou autres pour faire autant de travail qu'on voudra sans accroître la dépense correspondante, ou même avec une dépense nulle, c'est en cela que consiste la recherche du perpétuel moteur. Quant à celle du perpétuel mobile, elle a une fin moins ambitieuse ; elle se propose seulement de réaliser une machine qui, après avoir reçu une impulsion initiale, ne s'arrêterait jamais. Il est nécessaire de bien distinguer les deux aspects du problème qu'on rencontre fréquemment dans les développements de la Thermodynamique.

Tandis que la réalisation du perpétuel moteur apparaît aujourd'hui comme une absurde utopie, celle du perpétuel mobile est un cas limité qu'on ne saurait

(1) *Les origines de la statique*, Paris, 1905, I, p. 52.

atteindre, certes, mais dont il est permis de penser qu'on peut s'approcher autant qu'on le désire.

L'audace qu'il y avait à appliquer à la théorie nouvelle une proposition qui n'avait été établie que pour les faits mécaniques n'a pas échappé à Sadi-Carnot. « On objectera peut-être que le mouvement perpétuel démontré impossible par les seules actions mécaniques ne l'est peut-être pas lorsqu'on emploie l'influence soit de la chaleur, soit de l'électricité ; mais peut-on concevoir les phénomènes de la chaleur et de l'électricité comme dus à autre chose qu'à des mouvements quelconques de corps, et comme tels ne doivent-ils pas être soumis aux lois générales de la mécanique (1) ? »

Cette base, empruntée à la Mécanique, ne pouvait évidemment suffire pour édifier une théorie des phénomènes de la chaleur. Il fallait lui adjoindre quelque autre proposition par laquelle s'affirmât la nature particulière des faits qui allaient être soumis à l'étude nouvelle. Carnot trouva naturellement ce complément dans les idées alors en cours sur la nature de la chaleur.

La théorie matérielle de la chaleur considérait celle-ci comme un fluide qui remplissait dans un corps l'espace compris entre ses atomes, à la manière d'un liquide qui imprègne une éponge. Ce fluide était en quantité invariable dans la matière de l'Univers. S'il était possible par des moyens mécaniques, soit de concentrer la chaleur, soit de révéler celle qui pouvait nous être dissimulée, il était considéré comme absurde de chercher à en créer ou à en détruire une partie. Quand le fluide calorique pénétrait dans un corps, celui-ci nous paraissait de plus en plus chaud ; s'il s'en

(1) P. 21.

éloignait, le corps se refroidissait. Ainsi les variations de température qu'on observe quand deux corps sont au contact l'un de l'autre s'expliquaient par l'écoulement du calorique du corps chaud sur le corps froid.

Pourquoi admettre que le fluide passe du corps chaud sur le corps froid et non du corps froid sur le corps chaud ? L'industrie moderne du froid ayant inventé le mot de *frigorie* pour désigner l'unité de quantité de froid, si l'on peut dire, de même que le mot *calorie* désigne l'unité de quantité de chaleur, il revient au même de dire qu'un corps A cède à un corps B une calorie ou que le corps B cède à A une frigorie. Les deux notions de froid et de chaud se correspondent comme celles d'électricités positive et négative. Il est indifférent, on le sait, dans l'explication d'un grand nombre de faits du domaine de l'Électricité, d'admettre un mouvement dans un sens d'une certaine quantité d'électricité positive ou le mouvement en sens inverse d'une quantité équivalente d'électricité négative. La préférence donnée à l'explication par le mouvement de la chaleur sur celle qui suppose un déplacement du froid est-elle attribuable à un simple souci utilitaire, la chaleur étant habituellement plus précieuse pour nous que le froid ? Il est plus vraisemblable que le choix a été déterminé par une analogie hydraulique qui s'impose plus ou moins consciemment à l'esprit, chaque fois qu'il s'agit du mouvement d'un fluide invisible. Les liquides s'écoulent naturellement des niveaux élevés aux niveaux inférieurs ; de même, la chaleur doit passer des corps à des températures élevées sur ceux dont la température est plus basse. Ce choix des mots « élevée » ou « basse », pour qualifier la température d'un corps chaud ou celle d'un corps froid, montre que la distinction entre deux températures implique déjà l'idée d'une différence

de niveau et suggère celle du mouvement d'un fluide. La notion de différence de température, la seule qui soit donnée par nos sens, est l'indication initiale d'où dérivent ces idées sur la chaleur. Les conceptions erronées que Carnot admettait avec son temps présentaient du moins l'avantage de suggérer une analogie hydraulique qu'il sut utiliser sans en être l'esclave.

La théorie du calorique-matière ne pouvait donner une explication satisfaisante de certains phénomènes, parmi les plus familiers, comme la possibilité de transformer du travail en chaleur. Comment une pareille conception, si manifestement erronée, a-t-elle pu s'imposer si longtemps ? Tous ceux qui ont réfléchi sur cette question s'accordent à reconnaître que la cause de l'erreur dans laquelle est restée plongée toute la Physique du XVIII^e siècle doit être recherchée dans l'emploi bien regrettable du mot « calorique ». « L'homme inconnu qui a inventé le mot *chaleur* a voué bien des générations à l'erreur. On a traité la chaleur comme une substance, simplement parce qu'elle était désignée par un substantif, et on l'a crue indestructible. En revanche, celui qui a inventé le mot *électricité* a eu le bonheur immérité de doter implicitement la physique d'une loi nouvelle, celle de la conservation de l'électricité qui, par un pur hasard, s'est trouvée exacte, du moins jusqu'à présent (1). »

Les formes du langage sont à l'origine de beaucoup d'erreurs qui se glissent presque à notre insu dans notre pensée. Les mots dont nous avons l'habitude, comme les explications qu'ils évoquent, ne peuvent plus nous quitter. Tyndall, qui, avec tant d'autres, s'étonne de la résistance offerte par la théorie du calorique à

(1) H. Poincaré, *La valeur de la science*. Paris, 1909, p. 141.

l'explication de faits significatifs, comme ceux mis en évidence par Rumford dans sa célèbre expérience, dit à ceux qui furent les partisans de cette théorie et dont l'habileté consistait à imaginer des arguments pour ne pas voir ce qui éclatait aux yeux : « Vous êtes prompts à inventer des raisons pour sauver votre théorie de la ruine, mais très lents à vous enquérir si ces raisons ne sont pas simplement de subtiles chimères de votre propre cerveau. Les théories sont indispensables, mais elles agissent quelquefois sur notre esprit à la façon de drogues. Les hommes se prennent de passion pour elles comme pour les liqueurs enivrantes, sauf à devenir mécontents et irrités lorsqu'on leur enlève ces stimulants de leur imagination (1). »

Carnot admettait donc d'abord, comme ses contemporains, l'indestructibilité du calorique. Il est juste d'ajouter que ce puissant esprit, bien en avance sur son époque, sentait plus ou moins confusément toute la gêne d'une pareille conception. « Au reste, pour le dire en passant, écrit-il en note dans son mémoire, les principaux fondements sur lesquels repose la théorie de la chaleur auraient besoin de l'examen le plus attentif. Plusieurs faits d'expérience paraissent à peu près inexplicables dans l'état actuel de cette théorie (2). » Et il ajoute plus loin : « La loi fondamentale que nous avons en vue de confirmer nous semblerait exiger cependant, pour être mise hors de doute, des vérifications nouvelles ; elle est assise sur la théorie de la chaleur telle qu'on la conçoit aujourd'hui, et, il faut l'avouer, cette base ne nous paraît pas d'une solidité inébranlable (3) ».

(1) Tyndall, *La chaleur...* Paris, 1864, p. 26.

(2) P. 37.

(3) P. 82.

Faut-il, comme l'ont fait certains admirateurs les plus fervents de l'œuvre de Carnot, admettre que l'auteur avait au sujet de la chaleur une doctrine arrêtée et que, s'il raisonnait dans l'hypothèse du calorique-matière, c'était « très vraisemblablement contre son opinion personnelle » car « il tenait avant tout à se mettre à la portée de ses contemporains et ne voulait pas révoquer en doute les idées universellement admises sans preuves à l'appui » (1) ? Il y a, sans doute, quelque vérité dans cette affirmation, mais il est probable que si Carnot avait eu, dès 1824, une doctrine bien arrêtée sur la nature de la chaleur, il nous l'eût fait connaître dans une note de son mémoire, comme il l'a fait pour exprimer ses réserves ou justifier les moyens qu'il utilisait.

Nous préférons, pour notre part, penser que Carnot se bornait à signaler les difficultés que pouvaient présenter les conceptions alors en faveur sur la chaleur et qu'il sentait, peut-être même nettement, que telle modification apportée à ces conceptions n'altérerait pas, dans ses grandes lignes, la théorie qu'il établissait. Carnot avait sans doute le sentiment que les hypothèses particulières relatives à la nature de la chaleur étaient presque indifférentes, quant aux faits qu'il étudiait, sans qu'elles le fussent nécessairement pour d'autres faits. Cette indifférence à l'égard d'une doctrine particulière sur la chaleur, cette pensée que les idées exposées pouvaient subir une traduction dans un autre langage plus approprié et plus heureux, sont des vues d'une haute portée philosophique que Carnot a pu avoir et que le développement ultérieur de la Thermodynamique a amplement justifiées.

(1) E. Ariès, *L'œuvre scientifique de Sadi-Carnot. Introduction à l'étude de la Thermodynamique*. Paris, 1921, p. 11.

Remarquons, avec H. Poincaré, que des deux propositions qui servent de support au travail que nous étudions, l'impossibilité du mouvement perpétuel et l'indestructibilité du calorique, la première, que nous savons aujourd'hui inattaquable, était contestée par les contemporains de Carnot, comme le montrent ses remarques au sujet de la pile de Volta; la seconde, au contraire, d'un caractère si manifestement erroné, était acceptée par tous.

Comme point de départ de la théorie qu'il va établir sur ces assises, Carnot utilise cette constatation que « la production du mouvement dans les machines à vapeur est toujours accompagnée d'une circonstance..... [qui] est le rétablissement d'équilibre dans le calorique, c'est-à-dire son passage d'un corps où la température est plus ou moins élevée à un autre où elle est plus basse » (1). Pour Carnot, qui admet la matérialité du calorique, la production de travail dans une machine à vapeur n'est pas due à une consommation de chaleur, mais au transport de celle-ci du corps chaud qui est la chaudière sur le corps froid qui est le condenseur. « Ce principe, dit Carnot, est applicable à toute machine mise en mouvement par la chaleur (2). » C'est un véritable principe d'équivalence que l'auteur pose ainsi au début de sa théorie : équivalence entre le travail et le passage ou la *chute* du calorique de la source chaude sur la source froide.

Ceux qui, postérieurement à la découverte de l'équivalence entre la chaleur et le travail, étudieront l'œuvre de Carnot, pourront croire qu'en abandonnant l'idée de l'indestructibilité du calorique, on ruinait du même coup toutes les déductions de cette œuvre. Ce sera le

(1) P. 9.

(2) P. 11.

grand mérite de Clausius de montrer ce qu'il y avait d'essentiel dans le principe énoncé par son illustre devancier : le passage spontané de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid, tandis que le phénomène inverse, le passage de la chaleur du corps froid sur le corps chaud, ne saurait s'effectuer spontanément. Ce que Carnot appelle le rétablissement d'équilibre dans le calorique, c'est un phénomène dont l'irréversibilité est le caractère fondamental.

La matérialité du calorique, l'analogie qui s'offre à l'esprit entre la *chute* du calorique et la chute d'un liquide d'un niveau élevé à un niveau inférieur, c'en était assez pour suggérer un parallélisme entre les machines à feu qui, d'après le principe posé par Carnot, devaient toutes utiliser une différence de température, et les machines hydrauliques qui ne peuvent fonctionner qu'entre deux niveaux différents. Ce parallélisme, Carnot le signale tout de suite en faisant remarquer que s'il existe une théorie complète pour les machines utilisant des moyens mécaniques, il n'en existe pas pour les machines à feu (1). L'une des théories peut prêter immédiatement son appui à l'autre. Cependant Carnot voit une différence essentielle entre les deux ordres de phénomènes : « Dans la chute du calorique, la puissance motrice augmente sans doute avec la différence de température entre le corps chaud et le corps froid ; mais nous ignorons si elle est proportionnelle à cette différence (2). »

Pour utiliser ces considérations dans l'établissement de sa théorie, Carnot va introduire dans la science deux idées appelées à une grande fortune : l'idée de *cycle d'opérations* et celle de *transformations réversibles*.

(1) P. 8.

(2) P. 28.

Quand la vapeur se détend dans le piston d'une machine, on ne saurait, à la fin de l'opération, trouver la relation entre le travail produit et la chaleur empruntée à la chaudière que si aucune autre transformation ayant pu nécessiter, soit de la chaleur, soit du travail, ne subsiste par ailleurs. La vapeur d'eau ou, d'une manière plus générale, l'agent chargé de produire le travail, doit revenir à la fin de l'opération dans l'état où il se trouvait au début. Il a alors parcouru un cycle d'opérations. Les seuls phénomènes dont on veut chercher la relation sont alors extérieurs à cet agent. Cet artifice de raisonnement permet d'éviter la considération de ce que Clausius appellera le travail intérieur, travail qui, dans l'hypothèse mécaniste, est celui de l'attraction des molécules. Le système qui évolue dans la machine, revenant périodiquement dans le même état, peut servir indéfiniment à la même transformation.

L'idée de cycle d'opérations, qui va jouer un rôle essentiel dans la Thermodynamique, est le type de toute une série de démarches qui permettent de dissocier les phénomènes complexes qui se présentent à nous, pour en extraire des éléments simples auxquels nous pourrions appliquer les méthodes de l'Analyse.

Parmi toutes ces démarches, parmi tous ces *biais* qui ont permis à l'esprit d'étudier les faits de la chaleur et ceux, plus généraux, auxquels on est parvenu à appliquer les raisonnements de la Thermodynamique, il n'en est pas de plus important, de plus caractéristique, que l'idée de réversibilité, idée d'un « caractère étrange et paradoxal (1) ».

(1) P. Duhem, « Les Théories de la chaleur », *Revue des Deux Mondes*, 1895, 4, p. 414.

Lorsqu'un gaz se dilate, il peut arriver que la résistance qu'il surmonte soit inférieure à celle qu'il pourrait surmonter; c'est ce qui se passe, notamment, lorsqu'on établit la communication du récipient qui contient le gaz avec un espace vide. Inversement, quand on comprime un gaz, la force qui provoque cette compression peut être notablement supérieure à celle que le gaz oppose à la compression. Dans les deux cas, des deux forces qui s'opposent, l'une l'emporte sur l'autre et définit le sens du changement qui s'opère. Ce changement ne saurait se produire en sens inverse; il est *irréversible*. Entendons par là qu'il s'opère par voie irréversible.

Si, au contraire, les deux forces sont égales, aucun changement ne pourra évidemment se produire, mais il suffira de la plus légère différence pour provoquer la modification dans un sens ou dans le sens opposé. La transformation est dite alors *réversible*. On voit tout de suite qu'il ne saurait exister de transformation réversible. Toute transformation réelle suppose que la force agissante l'emporte sur la force antagoniste; elle est donc irréversible. Comme, dans les raisonnements, on peut admettre que la différence entre les valeurs des deux forces devienne de plus en plus petite, une transformation réversible se présente, à nos yeux, comme « une limite que l'on ne peut pas atteindre complètement, mais dont on peut s'approcher autant que l'on voudra. On peut donc, dans des considérations théoriques, parler de ce cas comme s'il était en effet réalisable et il joue, comme limite même, un rôle important dans la théorie » (1).

Cette idée est un instrument de travail admirable et

(1) Clausius, *La théorie mécanique de la chaleur*, Paris, 1868, p. 262.

son utilisation, qui ne suppose nullement que les transformations réelles sont réversibles ou même très près de l'être, repose sur ce fait capital que, dans la plupart des cas, le physicien ne considère que l'état initial et le terme d'une transformation et qu'il se désintéresse du processus par lequel le système qui évolue est passé d'un état à l'autre. A la transformation réelle irréversible, il substitue une transformation théorique réversible ayant les mêmes états extrêmes. Cette substitution est toujours possible et, grâce à cet artifice, le physicien peut utiliser tous les avantages de la notion de réversibilité, à laquelle se rattache celle de continuité et s'applique, par suite, les méthodes du calcul différentiel. Mais il ne faut pas oublier qu'« un système donné, dans des conditions données, se transforme nécessairement dans un sens donné; il ne se transforme pas indifféremment dans un sens ou dans le sens inverse; la modification qu'il éprouve n'est pas réversible; pris au pied de la lettre, les mots *modification réversible* sont un non-sens » (1) D'après ce que nous venons de dire, une transformation réversible apparaît comme une succession d'états d'équilibres ou d'états infiniment voisins de l'état d'équilibre.

On peut, en les généralisant, appliquer les considérations précédentes à la transmission de la chaleur d'un corps à un autre. Pour qu'il y ait transmission, il faut nécessairement qu'il existe entre les deux corps une différence de température, mais le mouvement de la chaleur, nous l'avons dit à propos du principe de Carnot, ne se fera que du corps chaud sur le corps froid et pas en sens inverse; le phénomène est bien

(1) P. Duhem, « Les théories de la chaleur », *Revue des Deux Mondes*, 1895, 4, p. 413.

irréversible. La notion de transformation réversible peut s'introduire par un procédé analogue à celui que nous utilisons tout à l'heure dans les transformations purement mécaniques. Si l'on suppose que les deux corps sont à la même température, il suffira de créer une faible différence de température dans un sens ou dans l'autre pour que la transmission de la chaleur s'effectue dans un sens ou en sens opposé. Là encore, le cas de la transformation réversible apparaît comme un cas limite, irréalisable, mais dont on peut, au moins théoriquement, s'approcher autant qu'on le veut. Nous pouvons donc, à propos de la réversibilité, faire la même remarque que lorsqu'il s'agissait du *perpétuel mobile*; c'est une chose irréalisable sans doute, mais qu'il n'est pas absurde de considérer.

Le *cycle de Carnot* est une suite de transformations réversibles subies par un système au contact de deux sources de chaleur à des températures différentes, et qui le ramènent dans son état initial. Ici, les deux notions de cycle et de réversibilité se trouvent combinées. L'échange de chaleur que subit le système avec l'une ou l'autre des deux sources ne peut être réversible, nous venons de le voir, que si le système et la source sont à des températures infiniment voisines. Si les deux sources sont à des températures t_1 et t_2 , le système, pendant qu'il est en contact avec l'une ou l'autre des sources, est à la température t_1 ou t_2 . Les transformations qu'il subit alors sont *isothermes*. Le passage de la température t_1 à la température t_2 doit se faire sans que le système soit en contact avec une source. Il ne peut s'effectuer réversiblement que si la transformation s'opère sans échange de chaleur, c'est-à-dire si elle est *adiabatique*. La seule manière qui permettra de faire parcourir à un système en contact avec deux sources un cycle fermé réversible utilisera les

quatre transformations suivantes : 1° une opération isotherme (échange de chaleur avec la source à la température t_1) ; 2° une opération adiabatique (passage de la température t_1 à la température t_2) ; 3° une opération isotherme (échange de chaleur avec la source à la température t_2) ; 4° une opération adiabatique (passage de la température t_2 à la température t_1).

Le cycle de Carnot se prête à une remarque analogue à celle que nous avons déjà faite à propos de la notion de réversibilité. Si la Thermodynamique étudie de préférence les transformations isothermes et adiabatiques, il ne s'ensuit pas que toutes les transformations réversibles soient isothermes ou adiabatiques, mais il est toujours possible de considérer l'une de ces opérations comme la limite d'une série de transformations infiniment petites, alternativement isothermes et adiabatiques. Grâce à cette remarque, il est possible de décomposer un cycle réversible quelconque en une série de cycles de Carnot et d'étudier toutes les transformations réversibles, grâce aux seules lois qui régissent les transformations isothermes ou adiabatiques.

On peut, à cette méthode, faire la même objection qu'aux raisonnements de la Mécanique, qui décomposent un mouvement déterminé en une succession de mouvements infiniment petits (déplacements alternativement parallèles à chacun des axes de coordonnées, par exemple) et, d'une manière plus générale, à tous les procédés qui permettent d'utiliser le calcul différentiel. Il s'agit là, en effet, d'un véritable découpage du réel, absolument arbitraire, et qui ne saurait être justifié que par des raisons de commodité. De même qu'il existe divers systèmes de coordonnées pour définir le mouvement d'un point dans l'espace, on peut utiliser des procédés différents dans ce découpage. De

toutes les sciences particulières, la Thermodynamique est, sans doute, celle qui révèle le plus de ces artifices de toutes sortes, par lesquels l'esprit s'empare du réel, l'analyse, le soumet à ses raisonnements. Le théoricien de cette science dispose ainsi de toute une série d'opérations schématiques et fictives qui constituent sa méthode théorique propre. On ne saurait juger la valeur de cette méthode que par l'accord avec l'expérience des résultats qu'elle permet de prévoir. La théorie physique ne doit pas être considérée comme la fin que poursuit la Science, mais seulement comme l'ensemble des moyens qui permettent de reconstruire le fait dans son originalité. La Science va du particulier au particulier, en passant par le général, c'est-à-dire par la théorie. Celle-ci n'est qu'une étape dont on ne saurait comprendre la signification que si l'on effectue tout le parcours. L'arsenal théorique de principes, de théorèmes, de corollaires, de mécanismes fictifs, d'opérations virtuelles, dont dispose le physicien, est aux résultats de la Science ce que sont à un dessin les procédés graphiques qui permettent d'en effectuer le tracé. C'est dans la mesure où la Science sait éliminer par la synthèse ce que ses méthodes peuvent contenir de subterfuges, de procédés arbitraires et conventionnels, qu'elle est à l'abri de toute critique.

Si Carnot s'est élevé à certaines conceptions théoriques extrêmement générales, c'est pour les appliquer aussitôt au problème particulier qu'il étudiait. Il nous donne ainsi un remarquable exemple de la méthode que nous venons de définir, pour laquelle le général n'est qu'une étape sur la route qui va du particulier au particulier.

Carnot cherche, sinon à construire une machine parfaite, du moins à s'en rapprocher autant que cela est possible. Les conditions de fonctionnement de cette

machine, la valeur de son rendement maximum, ce seront là, sans doute, des choses idéales qu'il sera difficile de réaliser, mais dont la considération permettra de fixer une limite aux résultats de nos efforts dans le perfectionnement des dispositifs qui, à partir de la chaleur, produisent du travail.

On comprendra mieux ce qu'il faut s'efforcer de rechercher dans une machine parfaite, si l'on se rappelle cette maxime de Daniel Bernouilli que cite Lazare Carnot, dans son traité de Mécanique : « Dans tout ouvrage qu'on se propose, il faut commencer par examiner quel est l'effet essentiellement et nécessairement attaché à cet ouvrage, effet qui soit inévitable par la nature même de l'ouvrage, et éviter ensuite, autant qu'il est possible, tout autre effet (1). »

Les idées de Carnot, relativement à la recherche du rendement maximum dans les machines à feu, présentent les plus étroites analogies avec celles que développait son père au sujet des meilleures conditions de fonctionnement des machines hydrauliques. Ce parallélisme entre les deux théories, suggéré par l'idée de la matérialité du calorique, est, nous l'avons vu, à la base du travail de Carnot. La parenté des textes est ici frappante : « le moyen de faire produire le plus grand effet possible à une machine hydraulique, mue par un courant d'eau, n'est pas d'y adapter une roue dont les ailes reçoivent le choc du fluide. En effet, deux raisons empêchent qu'on ne produise ainsi le plus grand effet ; la première est celle que nous venons de dire, savoir, qu'il est essentiel d'éviter toute percussion quelconque ; la seconde, est qu'après le choc du fluide, il a

(1) Lazare Carnot, *Principes généraux de l'équilibre et du mouvement*. Paris, 1803, p. 254.

encore une vitesse qui lui reste en pure perte, puisqu'on pourrait employer ce reste à produire encore un nouvel effet qui s'ajouterait au premier. Pour faire la machine hydraulique la plus parfaite, c'est-à-dire capable de produire le plus grand effet possible, le vrai nœud de la difficulté consisterait donc : 1° à faire en sorte que le fluide perdît absolument tout son mouvement par son action sur la machine, ou que du moins il ne lui en restât précisément que la quantité nécessaire pour s'échapper après son action ; 2° à ce qu'il perdît tout ce mouvement par degrés insensibles, et sans qu'il y eût aucune percussion, ni de la part du fluide, ni de la part des parties solides entre elles : peu importerait d'ailleurs quelle fût la forme de la machine, car une machine hydraulique qui remplira ces deux conditions produira toujours le plus grand effet possible (1). »

Et Sadi Carnot, étudiant les conditions du maximum de rendement dans les machines à feu, écrira : « Quel est ici le sens du mot maximum ? A quel signe reconnaîtra-t-on si la vapeur est employée le plus avantageusement possible à la production de la puissance motrice ?

« Puisque tout rétablissement d'équilibre dans le calorique peut être la cause de la production de la puissance motrice, tout rétablissement d'équilibre qui se fera sans production de cette puissance devra être considéré comme une véritable perte : or, pour peu qu'on y réfléchisse, on s'apercevra que tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume des corps ne peut être qu'un rétablissement inutile d'équilibre dans le calorique. — La condition nécessaire du maximum est donc qu'il ne se fasse dans les corps

(1) Lazare Carnot, *Principes généraux de l'équilibre et du mouvement*, p. 248-249.

employés à réaliser la puissance motrice de la chaleur aucun changement de température qui ne soit dû à un changement de volume. Réciproquement, toutes les fois que cette condition sera remplie le maximum sera atteint.

« Ce principe ne doit jamais être perdu de vue dans la construction des machines à feu ; il en est la base fondamentale. Si l'on ne peut pas l'observer rigoureusement, il faut du moins s'en écarter le moins possible.

« Tout changement de température qui n'est pas dû à un changement de volume ou à une action chimique (action que provisoirement nous supposons ne pas se rencontrer ici) est nécessairement dû au passage direct du calorique d'un corps plus ou moins échauffé à un corps plus froid. Ce passage a lieu principalement au contact de corps de températures diverses ; aussi un pareil contact doit-il être évité autant que possible. Il ne peut pas être évité complètement, sans doute, mais il faut du moins faire en sorte que les corps mis en contact les uns avec les autres diffèrent peu entre eux de température (1). »

Le rendement maximum ne peut donc être atteint que si les corps employés à réaliser la puissance motrice de la chaleur n'échangent de la chaleur qu'avec des sources à la même température qu'eux. La vapeur, avant de recevoir de la chaleur de la chaudière ou d'en céder au condenseur, doit au préalable, par une variation de volume convenable, être portée à la température de celle des deux sources avec laquelle elle va être en contact. Ces variations de volume, qui s'accompagnent d'une variation de température, doivent donc se faire sans qu'il y ait échange de chaleur avec les autres corps. La suite de ces transformations isothermes

(1) *Réflexions* ..., p. 22-24.

et adiabatiques constitue le cycle réversible de Carnot. On comprend alors comment l'idée de réversibilité et la considération de ce cycle éclairent le problème de la recherche du rendement maximum. Les conditions de ce maximum sont celles même de la réversibilité. Toute transformation irréversible qui s'opère dans une machine à vapeur est la cause d'une mauvaise utilisation ou d'un véritable gaspillage de la puissance motrice. C'est donc sur cette machine idéale, dans laquelle l'agent décrira un cycle d'opérations réversibles, que Carnot va étudier le rendement maximum. Le principal avantage que présente pour Carnot une pareille machine, c'est qu'elle peut fonctionner dans deux sens opposés et qu'elle permet de réaliser l'une ou l'autre de deux opérations inverses : produire du travail par passage de la chaleur de la chaudière sur le condenseur ou, au contraire, faire passer de la chaleur du condenseur sur la chaudière en dépensant du travail.

Par un raisonnement rigoureux, Carnot va établir que « la puissance motrice de la chaleur est indépendante des agens mis en œuvre pour la réaliser ; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique » (1).

C'est dans la démonstration célèbre de cette proposition que Carnot utilise l'impossibilité du mouvement perpétuel. Son raisonnement, qui est le point culminant de son œuvre, et auquel il faudra changer bien peu de choses quand l'idée de la matérialité du calorique sera battue en brèche, se résume en ceci : Considérons deux machines M_1 et M_2 fonctionnant d'une manière réversible, entre les mêmes températures,

(1) *Réflexions...*, p. 38.

l'agent qui évolue dans chacune d'elles parcourant la série de transformations définie par un cycle de Carnot. Si, en empruntant à la chaudière la même quantité de calorique, les deux machines ne produisent pas la même quantité de travail, il suffira d'accoupler les deux machines, celle qui produit le plus de travail fonctionnant en sens direct, celle qui en produit le moins fonctionnant en sens inverse, pour réaliser un perpétuel moteur. Tandis que la seconde machine remontera du condenseur sur la chaudière la quantité de calorique précisément égale à celle que la première machine avait transportée en sens contraire, elle consommera, dans sa marche renversée, moins de travail que n'en produit l'autre dans la marche directe. Le résultat d'une série d'opérations s'effectuant suivant des cycles de Carnot sera une création continue de travail. Devant cette conclusion inadmissible, Carnot rejette les prémisses de son raisonnement et conclut que les deux machines, fonctionnant entre les mêmes limites de température, ne sauraient, empruntant à la chaudière la même quantité de chaleur, produire des quantités de travail différentes. Le rendement d'une machine parfaite ne dépend donc pas de l'agent qu'elle utilise.

Il ne faut pas oublier que cette conclusion ne s'applique, comme le raisonnement dont elle est issue, qu'aux machines parfaites. Carnot, à la fin de son mémoire, saura descendre des hauteurs sereines de la théorie pour voir les choses d'un point de vue de technicien. Il examinera les avantages comparés des divers gaz ou vapeurs et conclura que c'est sur « l'emploi de la vapeur d'eau et de l'air atmosphérique que doivent porter les tentatives ultérieures de perfectionnement des machines à feu » (1).

(1) P. 113.

Même cantonnée dans le domaine de la théorie pure, l'affirmation de Carnot peut paraître bien paradoxale et des faits très simples semblent la contredire. L'éther ordinaire, qui bout à basse température (35°), possède, à la même température, une pression de vapeur supérieure à celle de l'eau. De plus, sa chaleur de vaporisation est notablement plus faible. Ne semble-t-il pas résulter de ces faits que l'éther doit présenter des avantages évidents sur l'eau ? Pour examiner la question en détail, il faut connaître les lois de refroidissement de chacune des vapeurs pendant la détente. Envisagée de cette manière, l'influence de l'agent pose des questions très délicates. Carnot tourne toutes ces difficultés en établissant son raisonnement sur un principe, mais sur un principe que certains de ses contemporains pouvaient contester : celui de l'impossibilité du mouvement perpétuel. « Quelle audace ! » s'écriera J. Bertrand (1).

Comme le fait remarquer cet auteur, Carnot, au lieu de déduire des lois des vapeurs l'équivalence des deux machines fonctionnant entre les mêmes températures, nous donnera au contraire le moyen, en posant cette équivalence à la base de nos raisonnements, de trouver des relations entre les grandeurs qui permettent d'énoncer ces lois. « Un lecteur perspicace de l'*Opuscule Sur la puissance motrice du feu* aurait pu, dès l'année 1824, apercevoir un des plus beaux triomphes de la Philosophie naturelle dans les propositions, encore mal démontrées, qu'un critique judicieux conservait le droit de repousser (2). »

On peut croire qu'une pareille hardiesse dans les conceptions théoriques ne serait pas possible à une épo-

(1) *Thermodynamique*, Paris, 1887, p. 41.

(2) *Ibid.*, p. 42.

que plus avancée de la Science, alors que les acquisitions variées de l'expérience ont déposé entre le jugement du savant et les questions qui se présentent à son examen toute une série de lois qui jalonnent sa route, sans doute, mais la lui imposent souvent. En dehors de toutes les conditions particulières à une époque, il y a toujours place pour les hardiesses du génie. Les affirmations qu'Einstein a placées à la base de ses théories de la relativité sont bien audacieuses, elles aussi, et que d'habitudes de pensée elles bouleversent chez nous !

Carnot développe dans son mémoire quelques-unes des conséquences de sa théorie. Il établit en particulier que la différence entre la chaleur spécifique sous pression constante et la chaleur spécifique sous volume constant est la même pour tous les gaz (1) et il s'efforce, au moyen des données numériques dont il dispose, de vérifier pour quelques corps, l'air, la vapeur d'eau, la vapeur d'alcool, la proposition fondamentale qui affirme l'indépendance du rendement maximum vis-à-vis de l'agent utilisé.

En bon technicien, Carnot, dans la fin de son opuscule, cherche quelle utilisation on peut faire de sa théorie dans la recherche des moyens pratiques pour améliorer le rendement des machines à feu (2). Il étudie successivement les problèmes que pose l'utilisation des solides, des liquides, des gaz, pour réaliser la puissance motrice de la chaleur. Il montre quelles limites sont pratiquement imposées dans l'écart de température qui permet la chute du calorique, quel avantage présente l'emploi de la détente et, pour conclure, il souligne la mauvaise

(1) P. 46.

(2) P. 89 et suivantes.

utilisation qui est faite de la puissance motrice de la chaleur. Les dernières lignes de son mémoire, qui montrent à quel point ce puissant esprit savait allier les exigences de la théorie et celles de la pratique, méritent d'être citées en entier : « On ne doit pas se flatter de mettre jamais à profit, dans la pratique, toute la puissance motrice des combustibles. Les tentatives que l'on ferait pour approcher de ce résultat seraient même plus nuisibles qu'utiles, si elles faisaient négliger d'autres considérations importantes. L'économie de combustible n'est qu'une des conditions à remplir par les machines à feu ; dans beaucoup de circonstances, elle n'est que secondaire, elle doit souvent céder le pas à la sûreté, à la solidité, à la durée de la machine, au peu de place qu'il faut lui faire occuper, au peu de frais de son établissement, etc... Savoir apprécier, dans chaque cas, à leur juste valeur, les considérations de convenance et d'économie qui peuvent se présenter, savoir discerner les plus importantes de celles qui sont seulement accessoires, les balancer toutes convenablement entre elles, afin de parvenir par les moyens les plus faciles au meilleur résultat, tel doit être le principal talent de l'homme appelé à diriger, à coordonner entre eux les travaux de ses semblables, à les faire concourir vers un but utile de quelque genre qu'il soit (1). » Quelle belle leçon nous donne ici Carnot et combien elle dépasse le but particulier de son étude !

L'idée essentielle qui se dégage de cette œuvre, c'est que « la quantité de puissance motrice développée par le transport du calorique d'un corps à un autre dépend essentiellement de la température des deux corps » (2).

(1) P. 117.

(2) P. 68.

Comment en dépend-elle ? Autrement dit, quelle est la forme de la fonction qui lie cette quantité aux deux températures ? C'est une question que Carnot s'est posée, mais qu'il n'a pas résolue. Clapeyron, ingénieur des mines, dans le commentaire analytique qu'il fera dix ans plus tard de l'œuvre de Sadi-Carnot (1), montrera tout l'intérêt que présente la détermination de cette fonction, « lien commun de tous les phénomènes que produit la chaleur sur les corps solides, liquides ou gazeux. Il serait à désirer que des expériences comportant une grande exactitude, telles que des recherches sur la propagation du son dans les gaz à des températures différentes, fissent connaître cette fonction avec toute la certitude désirable ; elle servirait à la détermination de plusieurs autres éléments importants de la théorie de la chaleur, à l'égard desquels l'expérience n'a conduit qu'à des approximations insuffisantes ou sur lesquels elle n'a encore rien appris (2). »

Ces lignes montrent que Clapeyron va chercher à déterminer la fonction de Carnot par des expériences faites à des températures différentes, mais, pas plus que Carnot, il ne songera à en obtenir la forme générale par le raisonnement.

« Il semblerait d'abord assez naturel de supposer, avait remarqué Carnot, que pour des différences égales de température, les quantités de puissance motrice produites sont égales entre elles.... Une pareille loi serait sans doute fort remarquable, mais l'on ne voit pas de motifs suffisants pour l'admettre *a priori* (3). » On ne

(1) Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, *Journal de l'Ecole Royale Polytechnique*, 1834, 23^e cahier, tome XIV, p. 153.

(2) *Ibid.*, p. 185.

(3) *Réflexions...*, p. 69.

saurait donc admettre que le travail équivalent à une chute de calorique d'une température à une autre est proportionnel à la différence de température.

Le rapport entre le travail maximum W qu'on peut obtenir dans un cycle et la quantité de chaleur Q à partir de laquelle ce travail est obtenu ne dépend, d'après Carnot, que des températures t_1 et t_2 , entre lesquelles s'effectue la chute de la chaleur. Cette fonction de deux températures, appelée aujourd'hui *fonction de Carnot*, peut se mettre sous la forme de la différence de deux termes $f(t_1)$ et $f(t_2)$, l'un ne dépendant que de la température de la source chaude, l'autre, que de la température de la source froide ; les deux termes s'obtiennent respectivement en donnant à la variable t qui figure dans la fonction $f(t)$ les valeurs particulières t_1 et t_2 . (On sait aujourd'hui que le rapport entre le travail maximum obtenu dans un cycle et la quantité de chaleur empruntée à la source chaude est, à une constante près, égal à $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, T_1 et T_2 représentant les températures *absolues* de la source chaude et de la source froide.) Le résultat capital établi par Carnot s'exprime donc par la relation :

$$\frac{W}{Q} = f(t_1) - f(t_2).$$

Le travail maximum qu'on peut recueillir quand la quantité de chaleur Q passe de la température t_1 à la température t_2 est donc égal à la différence des valeurs que prend l'expression $Qf(t)$ quand on y remplace successivement t par t_1 et t_2 . La quantité $Qf(t)$ représente le travail disponible dans un corps, du fait qu'il contient la quantité de chaleur Q , à la température t . C'est son énergie calorifique. Si W est son énergie mécanique, c'est-à-dire le travail qu'il est capable de

fournir, du fait de la position et de la vitesse de ses différentes parties, son énergie totale a pour expression :

$$W + Qf(t)$$

Si le corps décrit un cycle de Carnot entre les températures t_1 et t_2 , son énergie calorifique diminue de $Qf(t_1) - Qf(t_2)$, mais son énergie mécanique s'est accrue d'une quantité précisément égale à la diminution de son énergie calorifique. On voit donc que si les transformations dont le corps est le siège s'effectuent suivant les conditions théoriques qui définissent le cycle de Carnot, *l'énergie totale du corps ne varie pas*.

Si les transformations s'effectuent, non plus suivant un cycle de Carnot, mais suivant un cycle quelconque, le travail disponible du fait de la chute du calorique de la température t_1 à la température t_2 est inférieur à la diminution de l'énergie calorifique du corps. Dans ce cas, *l'énergie totale du corps diminue*. Les transformations qui s'accomplissent naturellement s'accompagnent donc d'une perte irrémédiable d'énergie. C'est bien ce que pensait Carnot quand il affirmait que « tout rétablissement d'équilibre [dans le calorique] qui se fera sans production de cette puissance [motrice] devra être considéré comme une véritable perte » (1).

Ni Carnot, ni Clapeyron, n'ont connu, nous l'avons dit, la forme précise de la fonction $f(t)$ qui pouvait cependant être déduite de la relation établie par Carnot dans son mémoire entre la chaleur spécifique d'un gaz et son volume (2). Pour aller plus loin, il suffisait de faire appel dans le calcul aux propriétés de tel ou tel corps particulier. Le gaz parfait, grâce à la simplicité des

(1) *Réflexions...*, p. 23.

(2) *Ibid.*, p. 63.

lois qu'il suit, permettait de faire aisément ce calcul (1), mais il fallait admettre la constance de la chaleur spécifique à toutes les températures, propriété qui, pour Carnot, ne paraissait pas suffisamment justifiée par l'expérience. Les expériences de Regnault, qui ont conduit à admettre que la chaleur spécifique de l'air est indépendante de la température, propriété qu'on attribue aujourd'hui à l'état gazeux parfait, sont postérieures au travail de Clapeyron. Antérieures à 1834, elles eussent permis de parachever l'œuvre de Carnot, et cette supposition, fait remarquer M. Bouasse (2), « n'a rien de contradictoire, puisque, toute sa vie, Regnault crut au *calorique* et fut hostile aux idées plus modernes, dans la peur d'ailleurs injustifiée, que ses expériences en fussent atteintes : de bonnes expériences sont toujours bonnes (3) ».

La forme de la fonction de Carnot, telle qu'elle est déduite de la théorie de ce savant, conduit à un résultat remarquable. Si la température de la source froide se rapproche du zéro absolu, la puissance motrice qu'on peut obtenir à partir d'un corps chaud, en utilisant cette source froide, augmente indéfiniment. Cette con-

(1) Voir par exemple H. Poincaré. *Thermodynamique*, Paris, 1892, p. 48.

(2) *Cours de Thermodynamique*, 2^e édition, 1^{re} partie, appendice II, p. 450.

(3) Quand on admet la proposition que Carnot mettait en doute, on trouve que la fonction de Carnot, jusqu'ici représentée par $f(t_1) - f(t_2)$, a pour expression :

$$\frac{W}{Q} = \frac{1}{A} \log. \frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{A} (\log. T_1 - \log. T_2),$$

où A est une constante dont la valeur dépend des unités choisies pour évaluer W et Q. Nous avons dit que cette expression est inexacte ; le logarithme qui figure dans le second membre doit être remplacé par $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

séquence, qui nous choque aujourd'hui, résulte, répétons-le, de la forme particulière de la fonction $\frac{W}{Q}$ déduite de la théorie de Carnot. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que si les températures des deux sources sont infiniment voisines, la valeur de la fonction de Carnot, telle qu'elle résulte de la théorie de ce savant, s'accorde avec la valeur admise aujourd'hui (1).

L'explication de cet accord est fort simple. Dans la théorie de Carnot, on admet que la chaleur empruntée à la source chaude est tout entière restituée à la source froide ; il n'y a pas de chaleur consommée dans le parcours du cycle. Dans la théorie d'aujourd'hui, la chaleur consommée est proportionnelle au travail mis en jeu, qui est ici un infiniment petit du second ordre, donc négligeable. La coïncidence des deux théories, quand les températures des deux sources sont infiniment voisines, est analogue à celle qui existe entre une courbe et sa tangente, au point de contact.

La même explication nous permet de comprendre pourquoi Clapeyron, en partant d'une théorie que nous reconnaissons comme fausse, a pu établir la relation célèbre relative aux vapeurs saturantes, relation encore admise aujourd'hui, mais démontrée à partir de principes différents (2).

(1) Si l'on pose, en effet,

$$T_1 = T_2 + dT, \text{ on a : } \log. \frac{T_1}{T_2} = \log. T_1 - \log. T_2 = d(\log. T_1) = \frac{dT}{T_1}$$

(2) Clapeyron écrit cette formule :

$$k = \left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt} \cdot C$$

k est la chaleur de vaporisation *par unité de volume de la vapeur*, δ et ρ sont les densités de la vapeur et du liquide ; dp est la variation de la pression maximum de la vapeur qui correspond à la variation dt de la température ; Le coefficient C est l'inverse

La formule de Clapeyron, relative aux vapeurs saturantes, est, comme on le voit, une relation entre la fonction de Carnot (ou une fonction dont on peut aisément déduire cette dernière) et certaines grandeurs qui dépendent de la température et qu'on peut déterminer par l'expérience. On ne s'étonnera pas que Clapeyron ait songé à utiliser cette formule pour déterminer les valeurs que prend la fonction de Carnot aux diverses températures, mais, nous l'avons dit déjà, Clapeyron ne chercha pas à obtenir l'expression générale de cette fonction.

Telle est dans ses grandes lignes l'œuvre de Carnot. Elle nous apparaît, parmi les productions de la Science de tous les temps, comme une des plus considérables et des plus belles, et elle suffit à placer son auteur parmi les savants les plus illustres, à côté d'un Galilée ou d'un Newton. A tous ses titres de gloire, Carnot en ajoutera un nouveau, en énonçant avec une parfaite clarté ce qu'on appellera plus tard l'équivalence de la chaleur et du travail, et divers savants, comme Joule,

de la fonction considérée à la page 46 et dont la connaissance permet d'obtenir la fonction de Carnot.

La démonstration de cette formule est classique. Il suffit de considérer le cycle élémentaire de transformations obtenu en vaporisant complètement une certaine quantité de liquide à la température t et en condensant la vapeur à la température $t-dt$. En écrivant la relation :

$$dJW = Q f(t) dt,$$

relation qui lie le travail élémentaire mis en jeu dans le cycle et la chaleur empruntée à la température la plus élevée, on obtient la relation de Clapeyron. La quantité de chaleur réellement consommée, comme nous le savons aujourd'hui, est un infiniment petit du premier ordre. On peut donc, sans commettre d'erreur sensible, oublier de défalquer la chaleur consommée de celle qui est empruntée à la source chaude, et l'accord des résultats de la théorie de Carnot et de la théorie actuelle s'explique comme précédemment.

Colding et Mayer, se disputeront le mérite d'avoir trouvé, bien après Carnot, l'importante loi qui est aujourd'hui le premier principe de la Thermodynamique.

Nous avons déjà dit avec combien de réserves Carnot avait accepté l'idée de la matérialité du calorique. Ses idées se préciseront dans les huit années qui s'écoulent entre la publication de son mémoire de 1824 et sa mort. Les *Notes* manuscrites de Sadi-Carnot, qui seront déposées par son frère, le sénateur H. Carnot, à la Bibliothèque de l'Institut et publiées en 1878, nous montrent que Sadi-Carnot avait, non seulement énoncé le principe que devaient établir simultanément, dix ans après, Joule, Colding et Mayer, mais qu'il avait calculé une valeur approchée de l'équivalent mécanique de la chaleur. « La chaleur n'est autre chose que la puissance motrice, dit-il dans ses *Notes*, ou plutôt que le mouvement qui a changé de forme. C'est un mouvement dans les particules du corps. Partout où il y a destruction de puissance motrice, il y a en même temps production de chaleur en quantité précisément proportionnelle à la quantité de puissance motrice détruite. Réciproquement : partout où il y a destruction de chaleur, il y a production de puissance motrice. » Et il écrira encore ces lignes dans lesquelles on peut voir le grand principe de conservation dont l'énoncé sera la gloire d'Helmholtz : « On peut poser, en thèse générale, que la puissance motrice est en quantité invariable dans la nature ; qu'elle n'est jamais, à proprement parler, produite ou détruite. A la vérité, elle change de forme, c'est-à-dire qu'elle produit tantôt un genre de mouvement, tantôt un autre, mais elle n'est jamais anéantie. »

Carnot, on le voit, se laisse guider par cette idée que la chaleur est le résultat de mouvements dans les particules qui forment la matière, idée développée par

Bernouilli en 1738 et vieille par conséquent de plus d'un siècle. Le développement ultérieur de la Thermodynamique va donner à cette idée une faveur nouvelle et l'expérience lui prêterait un solide appui. A l'époque où Carnot écrit ses *Notes* se livre la bataille célèbre qui met aux prises, dans l'explication des phénomènes lumineux, la théorie de l'émission et celle des ondulations. Cette opposition, qui a reparu dans la théorie moderne des quanta et que les beaux travaux de L. de Broglie tendent à faire disparaître, devait, au début du XVIII^e siècle, aboutir au complet triomphe de la théorie des ondulations. A l'époque de Carnot, ce triomphe s'affirmait déjà. « On regarde aujourd'hui la lumière, écrit-il dans ses *Notes*, comme le résultat d'un mouvement de vibration du fluide éthéré. La lumière produit de la chaleur, ou, du moins, elle accompagne la chaleur rayonnante et se meut avec la même vitesse qu'elle. La chaleur rayonnante est donc un mouvement de vibration. Il serait ridicule de supposer que c'est une émission de corps, tandis que la lumière qui l'accompagne ne serait qu'un mouvement... La chaleur est donc le résultat d'un mouvement. Alors il est tout simple qu'elle puisse se produire par la consommation de la puissance motrice et qu'elle puisse produire cette puissance. » On voit comment Carnot pouvait se faire de la chaleur l'idée toute moderne qui, avec des fortunes diverses, traversera tout le XIX^e siècle pour venir s'intégrer dans le magnifique corps des doctrines sur la matière qui sont universellement admises aujourd'hui. Certains admirateurs de Carnot, qui ont été aussi de fervents énergétistes, ont reproché au fondateur de la Thermodynamique d'avoir accepté une hypothèse qu'ils jugent obscure, mal fondée et inutile. Cette aversion pour les explications qui dépassent l'expérience, ce renonce-

ment dans la recherche des causes premières, caractères du mouvement énergétiste, n'ont pas besoin d'être justifiés. Cette attitude, qui se rattache au mouvement positiviste, est un fait historique de la plus haute importance ; mais l'utilisation qui a été faite des théories mécaniques de la matière par les plus grands savants du xix^e siècle est un autre fait capital. L'historien de la Science doit enregistrer ces deux faits, mais il doit aussi rechercher laquelle des deux attitudes a été la plus féconde.

Bien que les deux plus grandes propositions qui forment l'armature de la Thermodynamique moderne aient été énoncées par Sadi-Carnot, nous sommes en droit de nous demander comment il a pu concilier les idées qu'il exposait dans son mémoire de 1824, en admettant la matérialité du calorique, et celles qu'il exprime dans ses Notes posthumes, au sujet des transformations réciproques de la chaleur et du travail, Carnot ne pouvait pas ne pas examiner cette question. Y a-t-il apporté une réponse ? C'est ce que ces *Notes* manuscrites ne nous permettent pas de savoir. Le problème de cette conciliation, que W. Thomson posera en 1849, sera résolu par Clausius. Carnot, mort très jeune, n'a pas eu le temps d'achever son œuvre qu'il laissait sur cette question posée.

On peut se demander aussi ce que fût devenue la Théorie mécanique de la chaleur si des circonstances qu'on ne saurait trop regretter n'avaient fait oublier pendant vingt ans l'œuvre principale de Carnot et retardé d'un demi-siècle la publication de ses dernières pensées. A ce problème historique se rattache un intéressant travail de Sir Joseph Larmor (1) dans lequel cet

(1) « La nature de la chaleur déduite directement du postulat de Carnot », *Revue générale des Sciences*, 30 mai 1918, p. 301.

auteur montre que les idées qu'on devait admettre plus tard sur la nature de la chaleur pouvaient se déduire rigoureusement du postulat de Carnot. Le principe de Carnot affirme, avons-nous dit, que la puissance motrice de la chaleur provient du rétablissement d'équilibre de celle-ci et, dans les opérations qui ne s'effectuent pas d'une manière réversible, il y a perte ou dissipation d'une partie de la puissance motrice. A partir de là, Larmor établit qu'il n'existe pour la chaleur que deux modes d'action possibles : ou bien la chaleur produit du travail, comme l'admettait Carnot en 1824, en tombant d'une température élevée à une température plus basse, à la manière de l'eau qui fait fonctionner une machine hydraulique par son passage d'un niveau à un niveau inférieur ; ou bien il y a consommation partielle de chaleur dans son passage de la température la plus élevée à la température la plus basse. Dans ce dernier cas, il y a équivalence entre la chaleur consommée et le travail produit au cours d'un cycle complet de transformations. C'est cette deuxième alternative qui est adoptée aujourd'hui. « Il n'y a aucun autre choix possible, affirme S. Larmor, si l'on admet, bien entendu, que ce domaine participe à la caractéristique générale de l'ordre de la Nature en ce sens qu'il est rationnellement explicable et ne présente pas de discontinuités arbitraires sans connexions. L'idée fondamentale de Carnot, sous sa forme originale et la plus naturelle, telle qu'elle a été exprimée en 1824,..... implique donc, en elle seule, soit que la chaleur est une substance, soit que la chaleur, dans les circonstances où elle est convertie en énergie, se transforme toujours en quantité équivalente (1). »

(1) « La nature de la chaleur déduite directement du postulat de Carnot », *Revue générale des sciences*, 30 mai 1918, p. 296.

Ces conclusions montrent bien ce qu'il y avait d'essentiel dans la théorie de Carnot et ce que Clausius en a gardé — la production de travail mécanique accompagnant le passage de la chaleur d'une température à une autre, plus basse — et ce que le développement de la théorie pouvait contenir d'accessoire, presque d'indifférent : le fait que la chaleur était transmise intégralement d'une source à l'autre ou, au contraire, qu'une partie de cette chaleur était transformée en travail.

Seule, l'expérience allait permettre de choisir entre ces deux alternatives ou entre ces deux modes possibles d'expression pour l'explication des faits qui intéressaient Carnot. Les expériences de Rumford et de Davy devaient faire rejeter la première alternative et garder la seconde. La loi physique qui affirmait la possibilité de transformer la chaleur en travail et d'effectuer la transformation inverse devait remplacer le principe de l'indestructibilité de la chaleur. Ce n'est plus à proprement parler un correctif, nous enseigne J. Larmor, qu'il fallait apporter à la théorie de Carnot, mais une addition expérimentale permettant de choisir entre deux développements possibles et de lever une indétermination de la théorie. Si le mémoire de Carnot n'avait été si peu répandu et si vite oublié, quelque contemporain de son œuvre eût montré, sans doute, comme l'a fait J. Larmor, le complément indispensable que l'équivalence entre la chaleur et le travail apportait à la théorie du maître. La Thermodynamique eût alors été fondée comme elle eût dû l'être, comme l'eût voulu l'histoire.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II

L'ŒUVRE DE CLAUDIUS L'ADAPTATION DE LA THÉORIE DE CARNOT AUX IDÉES NOUVELLES. L'ENTROPIE.

Les idées qui ont présidé à la découverte du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. — Bref aperçu historique de cette découverte. Les précurseurs : Rumford, Davy, Mohr, J. Seguin, Joule et Mayer. — La synthèse d'Helmholtz. — Le problème posé par W. Thomson. — Comment Clausius concilie la théorie de Carnot avec la doctrine de l'équivalence. — Probité de Clausius à l'égard de Carnot. — L'usage que fait Clausius des hypothèses mécanistes. — L'axiome de Clausius ; son caractère d'évidence. Les objections de Hirn. — Les transformations équivalentes ; la valeur de transformation. — Valeur totale des transformations qui composent un cycle réversible. — Valeur totale des transformations qui composent un cycle non réversible. — La température absolue : son expression en fonction de la température donnée par un thermomètre à gaz idéal. — Expression du second principe de la théorie de la chaleur pour des cycles non fermés. — L'entropie ; les analogies des propriétés de cette fonction et de celles de l'énergie. — La loi de l'augmentation de l'entropie pour un système isolé. — Comparaison entre la théorie de Carnot et sa traduction par Clausius.

QUAND la théorie de Carnot, après un oubli complet (1), réapparaîtra dans la Science, en 1849, la Physique sera en possession d'une acquisition nouvelle : l'équivalence de la chaleur et du travail. Pour trouver une place auprès de la jeune doctrine, l'ancienne théorie devra quitter le vêtement démodé que lui imposait la conception du calorique, maintenant ruinée, et le remplacer par un autre plus au goût du jour. Cette transformation, qui demandera un ouvrier habile, suffira à établir la gloire de Clausius.

La découverte du principe de l'équivalence a été faite presque simultanément par plusieurs chercheurs isolés, chacun d'eux travaillant dans l'ignorance de ce que faisaient les autres. Cette coïncidence, qui est un fait historique des plus intéressants, ne saurait être attribuée au hasard. Nous avons dit, en étudiant l'œuvre de Sadi-Carnot, que la doctrine du calorique-matière ne résistait pas à l'examen de quelques-uns des faits de l'observation la plus courante. Si les physiciens du XVIII^e siècle et du début du XIX^e se sont obstinément rattachés à cette doctrine, c'est qu'ils étaient aveuglés par cette idée d'indestructibilité qu'on attribuait aux anciens fluides, considérés comme des entités distinctes, sans lien commun, sans parenté.

Si, au même moment, un peu partout, les yeux s'ouvrent, si la matérialité du calorique est abandonnée en même temps par les plus grands esprits d'une même époque, il en faut chercher la raison dans un retour général aux anciennes hypothèses qui considéraient la

(1) Lord Kelvin (sir William Thomson) a raconté qu'au cours d'un voyage qu'il fit à Paris en 1845, il chercha en vain à se procurer le mémoire de Carnot dans toutes les librairies de la capitale.

chaleur comme un mouvement désordonné des molécules. Carnot nous a dit même, dans ses *Notes* posthumes, par quelle association d'idées il avait été ramené à cette ancienne conception. Ses contemporains ont obéi, comme lui, au même courant d'idées qui devait conduire naturellement à la découverte de l'équivalence de la chaleur et du travail. On ne saurait nier ici le rôle joué par la théorie dans la découverte expérimentale.

Si la chaleur s'explique par une agitation désordonnée des molécules qui constituent un corps, on comprend comment le frottement, qui s'accompagne d'une dépense de travail, peut accroître cette agitation et faire apparaître de la chaleur. Ainsi la production de la chaleur par le frottement est une conséquence du principe des forces vives, contenu dans l'œuvre de Leibniz.

D'importantes constatations expérimentales auraient pu, du reste, amener la Physique à la découverte du principe de l'équivalence. Le développement énorme de chaleur qui accompagne le forage des canons, observé par Rumford à Munich, à la fin du XVIII^e siècle, et la fusion de la glace par le frottement, constatée presque au même moment par Davy, c'en était assez, il nous semble, pour balayer définitivement la théorie du calorique. Mais les expériences de Rumford et de Davy, peu remarquées jusqu'en 1840, n'acquirent toute leur signification qu'après la découverte du principe qu'elles eussent dû permettre de découvrir.

Davy, dès 1812, précédant Carnot dans cette voie, soutint que la chaleur est due à un mouvement et que les lois de sa transmission doivent être les mêmes que celles de la transmission du mouvement. En laissant de côté l'important travail théorique de Carnot, antérieur à 1832 et que nous avons déjà signalé, il faut aller jusqu'en 1837 pour trouver sur cette question un écrit très remarquable de Mohr, travail qui n'a été connu, lui aussi,

que beaucoup plus tard. Par une étonnante anticipation des travaux des énergétistes modernes, Mohr soutint qu'en dehors des éléments chimiques alors connus « il n'y a plus dans la nature des choses qu'un seul agent » qui « peut, suivant les circonstances, apparaître sous forme de mouvement, d'affinité chimique, de cohésion, d'électricité, de lumière, de chaleur et de magnétisme ». Il ajoute qu'avec l'une de ces manifestations, on peut produire toutes les autres (1). C'est la grande idée qu'exprimera Helmholtz dix ans plus tard dans son célèbre mémoire de 1847.

Parmi ceux qui, les premiers, ont eu l'idée de l'équivalence de la chaleur et du travail, il faut citer l'ingénieur français Seguin, neveu de Montgolfier, qui, en 1839, soutenait « que les deux phénomènes [la disparition d'une certaine quantité de calorique et la production de la force ou puissance mécanique, selon Seguin] sont liés entre eux par des conditions qui leur assignent des relations invariables » (2).

La découverte du principe de l'équivalence est attribuée par les Anglais à Joule et par les Allemands à Mayer. Dans son mémoire intitulé *Remarques sur les forces de la nature inanimée* et paru en 1842 dans les *Annales de Liebig*, Mayer, qui se propose d'élucider ce qu'on doit entendre par le mot « force », énonce, dans une langue obscure, l'idée de l'équivalence de la chaleur et du travail, mais son grand mérite est d'avoir su calculer à partir de cette idée l'équivalent mécanique de la chaleur, au moyen des chaleurs spécifiques de l'air.

C'est le physicien Joule, de Manchester, qui établit

(1) Cité par Tait. *Conférences sur quelques-uns des progrès récents de la physique*. Paris, 1887, page 82.

(2) *De l'influence des chemins de fer et de l'art de les tracer et de les construire*. Paris, 1839, p. 382.

sur une solide base expérimentale le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Ses expériences, qui sont demeurées des modèles, ont été poursuivies de 1840 à 1849 et même reprises encore une fois en 1878. Dépassant le problème particulier qui nous occupe et faisant du « travail » le terme de comparaison de ce qu'on est convenu d'appeler aujourd'hui les différentes formes de l'énergie, il porta son attention, en particulier, et cela dès 1840, sur le dégagement de chaleur que produit le courant électrique. Le physicien Colding, de Copenhague, eut, lui aussi, dès 1840, l'idée de l'équivalence de la chaleur et du travail, mais il retarda la publication de ses recherches jusqu'à l'obtention des résultats de ses expériences sur le frottement. Guidé par des considérations d'un caractère mystique sur la sagesse de la Nature, qui rappellent étrangement celles que Descartes et Leibniz avaient utilisées dans leur opposition célèbre, à propos des concepts de quantité de mouvement et de force vive, Colding fut conduit à ce qu'il appelle « la perpétuité de l'énergie » (1).

C'est cette idée que l'on retrouve dans le célèbre travail théorique d'Helmholtz, paru en 1847, sur *La conservation de la force* ; mais Helmholtz chercha à lui donner une solide base théorique. Il s'appuya pour cela, d'abord, comme l'a fait Carnot, sur « l'impossibilité d'accumuler indéfiniment du travail par les effets d'une combinaison quelconque de corps », ensuite sur « la possibilité de ramener toutes les actions de la nature à des forces attractives et répulsives dont l'intensité ne dépend que de la distance des points qui

(1) Colding, « Lettre aux rédacteurs du *Philosophical Magazine* sur l'histoire du principe de la conservation de l'énergie », *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 1^{er}, 1864, p. 477.

agissent les uns sur les autres » (1). Helmholtz établit que si les forces sont centrales, elles dérivent d'un potentiel, et il y a, alors conservation de l'énergie.

Le travail d'Helmholtz est, on le voit, d'une tendance nettement mécaniste, et l'œuvre théorique de cet esprit génial dépasse de beaucoup le problème particulier de l'équivalence de la chaleur et du travail qui nous préoccupe ici. Nous avons vu avec quelle faveur les hypothèses mécanistes étaient accueillies à cette époque. La synthèse d'Helmholtz, « retentissant manifeste qui annonçait à la Science l'avènement des nouvelles doctrines » (2), incorporait dans une vaste construction théorique le principe qui venait d'être découvert par d'autres chercheurs, et couronnait le mouvement d'idées dont nous venons de rappeler les grandes étapes. C'est donc devant un corps de doctrines bien établi sur l'expérience et solidement rattaché à la Mécanique que va reparaître la théorie de Carnot.

Le mémoire de Clapeyron, s'il n'eut pas un retentissement plus considérable que celui de Carnot, eut au moins la fortune d'être publié en 1843 dans les *Annales de Poggendorf*. Sans doute cette publication a-t-elle contribué à faire connaître d'une manière bien tardive l'œuvre inestimable dont la diffusion allait donner à la Théorie de la chaleur une impulsion nouvelle. Pour apprécier à sa juste valeur la fécondité des idées de Carnot, il suffit de remarquer que, de l'étude critique que W. Thomson et Clausius feront de cette théorie, naîtront les deux notions capitales de *température absolue* et *d'entropie*.

(1) *Mémoire sur la conservation de la force*, traduction Pérard, Paris, 1869, p. 57.

(2) P. Duhem, « Les théories de la chaleur », *Revue des Deux Mondes*, 1895, 4, p. 398.

Le premier, après Clapeyron, W. Thomson publia en 1848 une étude se rapportant à la théorie de Carnot (1). L'auteur se propose, comme l'avait déjà fait Clapeyron en 1834, de calculer quelques-unes des valeurs numériques de la fonction de Carnot. Il dispose, pour ce calcul nouveau, des expériences de Regnault relatives à la vapeur d'eau. Pas plus que Clapeyron, Thomson n'établit l'expression générale de la fonction de Carnot.

Le principal mérite de W. Thomson est d'avoir signalé à l'attention des physiciens l'œuvre oubliée de Sadi-Carnot. L'équivalence de la chaleur et du travail, établie expérimentalement par Joule et ignorée dans la théorie de Carnot, devait poser le délicat problème de la conciliation de deux théories établies à deux époques différentes, indépendamment l'une de l'autre. W. Thomson ne songeait à rejeter ni l'une ni l'autre. Certes, le point de départ de Carnot, relatif à la conservation du calorique, lui paraissait maintenant difficilement acceptable, mais il lui semblait qu'on ne pouvait l'abandonner sans rencontrer de nombreuses difficultés et « sans édifier complètement la théorie de la chaleur sur une nouvelle base » (2).

Dans son mémoire de 1850 « *Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie de la chaleur* » (3), mémoire dont le titre rappelle tant

(1) W. Thomson, « Absolute thermometrie scale form ded on Carnot's theory of heat », 1848 (VIII), *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge, 1866.

(2) Cité par Clausius, *La théorie mécanique de la chaleur*, traduction Folie. Paris, 1868, p. 21.

(3) Clausius a réuni ses mémoires relatifs à la Théorie de la chaleur en un volume : *Le théorie mécanique de la chaleur* ; traduction Folie, Paris, 1868, ouvrage auquel nous renvoyons dans

celui du célèbre opuscule de Sadi-Carnot, Clausius se propose de rechercher théoriquement une relation déterminée entre une quantité de chaleur et le travail qu'il est possible de lui faire produire, et d'utiliser cette relation pour en déduire des conclusions sur l'essence et les lois de la chaleur elle-même » (1). Avec une lucidité admirable, il répond à l'objection de W. Thomson et il précise ce qu'il convient de modifier dans la théorie de Carnot pour lui garder toute sa valeur et la concilier avec les exigences du principe de l'équivalence : « Pour moi, je crois que l'on ne doit pas reculer devant ces difficultés, et que l'on doit chercher plutôt à se familiariser avec toutes les conséquences de cette idée que la chaleur est un mouvement, car ce n'est qu'ainsi que l'on peut acquérir les moyens de la confirmer ou de la réfuter. Je ne regarde pas non plus les difficultés comme étant aussi importantes que le croit Thomson ; s'il y a en effet quelque modification à apporter à la manière de se représenter les phénomènes, je ne trouve cependant nulle part la moindre contradiction avec des faits

l'étude qui va suivre. Les mémoires qui nous intéressent plus particulièrement ici sont les suivants :

Mémoire I : « Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie de la chaleur » (1850) ;

Mémoire IV : « Sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur » (1854) ;

Mémoire VI : « Sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail intérieur » (1862) ;

Mémoire VII : « Sur un axiome de la théorie mécanique de la chaleur » (1863) ;

Mémoire VIII : « Sur la concentration des rayons de chaleur et de lumière et sur les limites de son effet » (1863) ;

Mémoire IX : « Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur qui sont commodes dans l'application » (1865).

(1) *La théorie mécanique de la chaleur*, p. 17.

démontrés. Il n'est pas même nécessaire de rejeter entièrement la théorie de Carnot, chose à laquelle on se déciderait certes difficilement, puisqu'elle a été en partie confirmée d'une manière frappante par l'expérience. Mais, en y réfléchissant de plus près, on trouve que ce n'est pas le principe fondamental même de Carnot, mais l'assertion qu'il ajoute *qu'il n'y a pas de chaleur perdue*, qui est en contradiction avec la nouvelle manière de voir : car dans la production du travail, il peut bien se faire en même temps qu'une certaine quantité de chaleur soit consommée et qu'une autre soit transportée d'un corps chaud à un corps froid, et les deux quantités de chaleur peuvent se trouver dans un rapport déterminé avec le travail produit (1). »

Ainsi, l'idée qui préside au rajustement opéré par Clausius est-elle tout de suite nettement exprimée. Carnot avait affirmé qu'il était nécessaire, pour utiliser la puissance motrice de la chaleur, de faire subir à celle-ci une chute de température ; c'était là, comme nous l'avons montré, l'idée essentielle et la contribution nouvelle apportée par Carnot. A cette affirmation, se conformant aux idées admises à son époque, il avait ajouté celle de la matérialité du calorique. Celui-ci étant indestructible, la production de travail ne pouvait être due qu'au passage de la chaleur d'une température à une autre plus basse. La théorie de Carnot faisait du travail l'équivalent de la chute de température subie par la chaleur. Clausius dissocie les deux idées, retient la première, qu'il juge toujours essentielle, et réforme la seconde à laquelle il substitue le principe de l'équivalence. Si la conservation de la chaleur, admise par Carnot, doit être rejetée, la nécessité d'une chute de tem-

(1) *La théorie mécanique de la chaleur*, p. 21.

pérature doit être maintenue. Ainsi, dans la production de travail à partir de la chaleur, il y a à la fois *consommation* de chaleur, pour donner satisfaction au principe de l'équivalence, et *passage* de la chaleur d'une température à une autre, pour satisfaire à celui de Carnot. Clausius maintient ainsi l'idée féconde de Carnot, mais il se propose de l'exploiter avec l'instrument nouveau qui a remplacé la théorie du calorique. Son œuvre sera essentiellement la traduction d'une même idée d'un langage dans un autre. Ce caractère de l'œuvre de Clausius a été bien mis en évidence par Helmholtz, qui affirme que la loi essentielle déduite par Carnot « n'appartient nullement aux conclusions nécessaires du principe de la conservation de la Force » et que « Clausius l'a interprétée de façon à la rendre compatible avec ce principe » (1).

Pour définir la part qu'ont eue Carnot et Clausius dans l'énoncé du second principe de la Thermodynamique, H. Poincaré a écrit : « La théorie de Carnot, sous sa forme primitive, exprimait, à côté de rapports véritables, d'autres rapports inexacts, débris de vieilles idées ; mais la présence de ces derniers n'altérerait pas la réalité des autres. Clausius n'a eu qu'à les écarter comme on émonde des branches mortes (2). »

Quand on suit les raisonnements de Clausius, et en particulier la démonstration qu'il donne de la proposition énoncée par Carnot, relativement à l'indépendance de l'agent qui est chargé de produire le travail à partir de la chaleur, on est frappé de la similitude des

(1) *Exposé élémentaire de la transformation des forces naturelles*, traduction Pérard, jointe à celle du *Mémoire sur la conservation de la force*. Paris, 1869, p. 27.

(2) *Science et hypothèse*, Paris, sans date, p. 194.

deux développements et l'on est bien obligé de constater encore, avec H. Poincaré, qu'il a suffi à Clausius « de changer... peu de chose à la démonstration de Carnot » (1). Nous croyons, pour notre part, que loin de diminuer la contribution de Clausius, cette constatation nous en fait apparaître un peu plus le caractère vraiment génial. Cette conciliation des deux théories, qui paraissait impossible à un physicien de la valeur de W. Thomson, Clausius a su l'opérer, avec une simplicité qui a bien dû provoquer l'admiration de celui qui avait, pour la première fois, posé ce problème théorique. L'originalité de Clausius est d'avoir su lier la consommation de chaleur, affirmée par le principe de Joule et Mayer, et la chute de température dont la nécessité avait été indiquée par Carnot, et d'avoir montré de ce fait le caractère particulier de la transformation de chaleur en travail, à savoir que de la chaleur ne peut être transformée en travail que si une autre quantité de chaleur passe d'une certaine température à une autre.

On ne saurait trop souligner la modestie de Clausius et la probité dont il fit preuve à l'égard de son illustre devancier. Lorsque, après avoir déduit du principe de l'équivalence et du principe de Carnot, dont il venait de donner l'expression définitive, une valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur, il constate le bon accord numérique de ce résultat avec celui des déterminations expérimentales de Joule, il termine son mémoire de 1850, où se trouvent toutes les idées essentielles qu'il développera dans la suite, en affirmant que cette concordance « confirme..... l'exactitude du principe

(1) *Thermodynamique*. Paris, 1892, p. 110.

de Carnot, sous la forme qu'il a prise par sa liaison avec le premier principe » (1).

Avant de suivre Clausius dans sa théorie, il est intéressant de préciser son attitude à l'égard des hypothèses mécanistes. La page que nous avons citée tout à l'heure, et qu'on trouve au début de son mémoire de 1850, définit cette attitude, toute critique et essentiellement moderne : il faut, pense-t-il, se familiariser avec cette idée que la chaleur est un mouvement et la poursuivre dans toutes ses conséquences, ce qui est le seul moyen d'en connaître la valeur. On voit que, pour Clausius, les hypothèses sur l'essence de la chaleur ne sont pas un dogme intangible, mais constituent plutôt un instrument de recherche et de travail. Si elles guident l'esprit dans le progrès de la théorie, celle-ci doit se développer indépendamment de ces hypothèses, pour ne pas s'effondrer au cas où elles disparaîtraient un jour de la Science. « J'ai attaché dans mes mémoires, écrit Clausius en 1863, une importance toute particulière à ne me servir, dans le développement des équations de la théorie mécanique de la chaleur, d'aucune idée particulière sur la constitution moléculaire du corps (2). » Cette attitude est, comme on le voit, très différente de celle d'Helmholtz qui base sa grande loi de la conservation de l'énergie (qu'il appelle la Force) sur cette hypothèse que les forces qui s'exercent entre les molécules sont centrales. Si Clausius n'abandonne pas une réserve prudente à l'égard de toutes les doctrines sur la constitution de la matière, cet esprit supérieur est éloigné de tout système et il ne rejette pas l'aide et le soutien que ces doctrines peuvent lui apporter (on sait

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 84.

(2) *Ibid.*, p. 318.

qu'il sera l'un des plus illustres fondateurs de la Théorie cinétique de la matière). Le fait mérite d'être signalé, car de tous ceux qui se sont le plus attachés à étudier l'œuvre des fondateurs de la Thermodynamique et à faire l'histoire de ce chapitre de la Physique, il en est qui semblent trop fermer les yeux sur l'aide indiscutable que la Théorie de la chaleur a reçue des hypothèses qui ont connu un triomphe éclatant dans la Physique contemporaine. C'est ainsi qu'en citant dans un de ses écrits la page que nous avons empruntée à Clausius, Ostwald saute le court passage où l'auteur affirme qu'il faut poursuivre dans toutes ses conséquences l'idée que la chaleur est un mouvement (1). Certes, on peut penser que ce passage est inutile pour ce qu'Ostwald veut établir, mais l'aversion manifestée par les énergétistes pour toutes les hypothèses mécanistes est trop connue pour qu'il soit nécessaire d'insister sur ce fait. Quand on se propose de construire un système, on peut, dans une certaine mesure, omettre quelques unes des circonstances historiques qui ont permis de l'édifier ou, comme le font encore certains énergétistes, regretter l'usage qui a été fait par la plupart des fondateurs de la Thermodynamique des hypothèses mécanistes, usage qu'ils considèrent comme une faiblesse de leur œuvre ; mais par cette interprétation systématisée, il est difficile de ne pas aboutir à une déformation de l'histoire et à donner du développement des grandes théories de la Science une idée absolument fausse.

Il ne faudrait pas non plus, dans cette critique de l'attitude d'une école, omettre de signaler une des bonnes raisons de la réserve méfiante dont ont

(1) *L'énergie*. Paris, 1924, p. 109.

fait preuve les énergétistes à l'égard des doctrines sur la constitution de la matière. Si le principe de l'équivalence est d'une interprétation mécanique facile, il n'en est plus de même du principe de Carnot, sous la forme que lui a donnée Clausius. La transformation du travail en chaleur se présente, nous l'avons vu, comme une conséquence du théorème des forces vives, mais la transformation inverse d'une quantité déterminée de chaleur en travail nécessite le passage simultané d'une autre quantité de chaleur d'une température à une autre, ce qui « revient à poser que de l'énergie de translation ou de vibration *moléculaire* ne peut se transformer en énergie *sensible* que grâce à une *dilution* concomitante de l'énergie moléculaire qui constitue la chaleur » (1), et cette conception, il faut bien le reconnaître, ne s'apparente pas à la Mécanique rationnelle, si bien que l'interprétation mécanique des principes de la Thermodynamique, loin de faciliter leur compréhension, paraît poser de délicats et difficiles problèmes.

Quand on sait comment il convient de retoucher la théorie de Carnot pour la concilier avec le principe de l'équivalence, il y a, en effet, peu de choses à modifier au raisonnement qui permettait à Carnot d'établir que le rendement d'une machine thermique est indépendant de l'agent chargé d'effectuer la transformation de chaleur en travail. En reprenant l'artifice ingénieux des deux machines couplées fonctionnant en sens inverse entre les mêmes sources, il est aisé d'établir que si les machines n'ont pas le même rendement, on peut, au moyen de ce dispositif, transporter de la chaleur de la

(1) Bouasse, *Cours de Thermodynamique*, 1^{re} partie, Paris, sans date, p. 135.

source froide sur la source chaude, sans dépense de travail et sans qu'il subsiste aucune autre modification après l'opération. L'axiome qui ressort nettement du raisonnement de Clausius sera repris plus tard par l'auteur, en 1863, dans un mémoire spécial *Sur un axiome de la théorie mécanique de la chaleur*, destiné à répondre à certaines objections de Hirn. Clausius est évidemment dans l'impossibilité d'utiliser, comme Carnot, l'axiome qui affirme qu'il est impossible de créer du travail à partir de rien, puisque le principe de l'équivalence affirme qu'il est nécessaire, pour produire du travail à partir de la chaleur, de consommer une partie de celle-ci. Il faut chercher ailleurs une base pour la théorie. Clausius fait appel à une proposition qui peut être regardée comme une conséquence du principe que Carnot a placé à l'origine de sa théorie. « Car, après que Carnot, partant de l'axiome que le travail ne peut pas être créé de rien, eût posé le principe que pour la production de travail il doit y avoir passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid, il devait logiquement conclure que réciproquement, pour faire passer de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid, il fallait consommer du travail. Quoiqu'on doive abandonner aujourd'hui l'argumentation sur laquelle s'appuyait ce résultat, et que celui-ci même ne puisse pas être maintenu dans sa forme primitive, il est clair cependant qu'il y a une différence essentielle entre le passage de la chaleur d'un corps chaud à un corps froid et le passage inverse : car le premier peut avoir lieu de lui-même dans des circonstances où le second est impossible (1). »

Ces considérations conduisent Clausius à adopter

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 313.

comme axiome « que la chaleur ne peut pas passer d'elle-même d'un corps froid à un corps plus chaud » (1). Les mots « d'elle-même », qui donnent au principe toute sa signification, méritent quelques explications. Le principe posé par Clausius ne signifie par seulement que la chaleur ne peut passer directement d'un corps froid sur un corps chaud, mais qu'on ne saurait, par aucun procédé ou artifice, réaliser ce passage, sans qu'il subsiste, par ailleurs, une autre modification.

« Le passage inverse, écrit Clausius, ne peut avoir lieu que pour autant qu'une autre quantité de chaleur passe en même temps d'un corps chaud à un corps froid, ou qu'il arrive une autre modification qui ait la propriété de ne pouvoir être anéantie sans occasionner un passage analogue. Cette modification simultanée doit être regardée alors comme l'équivalent du passage de la chaleur d'un corps froid à un corps chaud, de sorte qu'on ne peut pas dire que ce passage se soit effectué de lui-même (2). »

Ces éclaircissements que Clausius a donnés de son axiome montrent que la proposition sur laquelle il base ses développements ne peut, malgré son caractère intuitif, être considérée comme évidente. Tandis que quelques savants, comme Zeuner, considèrent que l'axiome de Clausius ne saurait, en raison de son évidence, être nié sans absurdité, d'autres, au contraire, doutant de son exactitude, s'efforcent de montrer comment on pourrait le tourner. Dans un autre mémoire de 1863 *sur la condition d'entrainement des rayons de chaleur et de lumière et sur les limites de son effet*, Clausius

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 314.

(2) *Ibid.*, p. 314.

répondra précisément à un travail de Rankine (1) où l'auteur se propose de rechercher si, contrairement à ce qu'on observe ordinairement dans les faits naturels, il n'est pas possible d'imaginer certains phénomènes dont l'effet serait de concentrer en certains points de l'Univers l'énergie mécanique que nous voyons habituellement se disséminer sous nos yeux. Rankine pense que ce résultat peut être atteint par une concentration dans certains foyers de la chaleur rayonnée par les corps de l'Univers. Il résulte de cette théorie que la température des corps placés en ces foyers peut être plus élevée que celle des points qui émettent la chaleur, ce qui revient à nier la portée générale de l'axiome que nous avons énoncé. C'est pour répondre aux objections de Rankine que Clausius relate dans son mémoire les résultats de ses recherches théoriques. L'existence même du travail de Rankine montre que l'axiome de Clausius ne saurait être considéré comme une vérité d'évidence.

Les objections faites par Hirn (2) à la proposition de Clausius sont intéressantes à un autre point de vue parce qu'elles vont nous permettre de préciser sur des cas particuliers la signification de cet axiome.

Supposons les deux compartiments 1 et 2 (fig. 1) remplis par un gaz qui a la température t_1 dans le compartiment 1 et la température t_2 dans le compartiment 2. Un piston P permet d'augmenter le volume de l'un des compartiments au détriment de l'autre. Les parois du récipient, comme le piston P, sont imper-

(1) Rankine, *On the Reconcentration of the mechanical Energy of the Universe*. *Phil. Mag.*, 4^e série, vol. IV, p. 358.

(2) Hirn, *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*. Colmar, 1862, p. 507.

méables à la chaleur ; il faut faire exception cependant pour le fond AB qui est maintenu à une température t' légèrement supérieure à la température t_1 du compartiment 1. La température t' est inférieure à t_2 . Le gaz placé en 1 s'échauffe et s'y dilate. Il pousse le piston qui comprime le gaz placé en 2. Comme les parois de 2 ne peuvent céder de chaleur au milieu ambiant, la

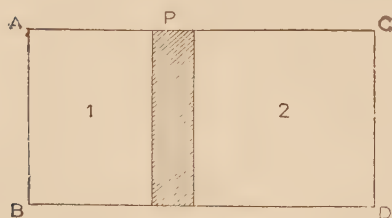


Fig. 1

chaleur acquise par la compression est employée à élever la température du gaz. Le résultat de l'opération est un transport de chaleur du corps qui, placé contre le fond AB, maintient la tem-

pérature de celui-ci à la valeur t' , sur le gaz placé en 2 qui est à une température t_2 , supérieure à t' . Ce résultat est manifestement en contradiction avec l'axiome de Clausius. Hirn oublie que le transport de chaleur d'un corps froid sur un corps plus chaud, qu'il produit au moyen de son dispositif, est accompagné d'un passage de chaleur du corps à la température t' sur le gaz à la température inférieure t_1 . La différence entre t' et t_1 peut être imaginée aussi petite que l'on voudra ; la modification subsiste pour compenser l'autre transformation qui ne saurait s'effectuer isolément.

Considérons, dit encore Hirn, deux corps de pompe identiques A et B, communiquant entre eux et fermés par deux pistons dont les déplacements sont rendus solidaires l'un de l'autre au moyen du dispositif représenté par la figure 2. Les deux corps de pompe sont imperméables à la chaleur et le tube qui les fait communiquer, perméable à la chaleur, est maintenu à la température de 100 degrés. Primitivement, le piston

B est placé au bas de sa course et l'espace limité en A est rempli par de l'air à 0 degré. On soulève alors le piston B. Le piston A s'abaisse et chasse une partie de l'air en B à travers le tube de communication. Le volume total du gaz ne changeant pas, sa pression augmente puisque l'une de ses parties s'échauffe. Les récipients qui le contiennent étant imperméables à la chaleur, cette compression, comme tout à l'heure, a pour effet d'élever au-dessus de 0 degré la température de l'air placé en A et au-dessus de 100 degrés celle de l'air placé en B. La chaleur est donc passée, par ce moyen, du corps à 100 degrés qui maintient la température du tube de communication sur le gaz qui, en B, est à une température supérieure. Hirn oublie ici encore que le corps qui chauffe le tube cède simultanément de la chaleur au gaz froid qui s'écoule par ce tube de A en B.

H. Poincaré a fait, au sujet des objections de Hirn, cette judicieuse remarque qu'on ne saurait réfuter le principe de Carnot en raisonnant sur des gaz parfaits, auxquels s'appliquent les lois de Mariotte, de Gay-Lussac et les lois de Regnault sur la constance des chaleurs spécifiques, car le principe de Carnot peut être considéré comme une conséquence de ces lois (1).

L'affirmation que Clausius utilise comme axiome de sa théorie n'est donc nullement évidente en soi et sa

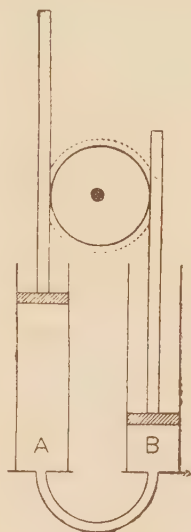


Fig. 2

(1) H. Poincaré, *Thermodynamique*. Paris, 1892, p. 117.

valeur ne peut être établie qu'en poursuivant le plus loin possible toutes ses conséquences. Rappelons que cet axiome précise l'idée que Carnot avait déjà utilisée, à savoir l'irréversibilité du passage de la chaleur d'un corps à un autre, aspect de la tendance générale qu'ont les phénomènes de la nature à se poursuivre dans un sens déterminé.

On ne saurait donc transformer en travail une certaine quantité de chaleur si le corps chargé de la transformation se retrouve à la fin dans son état initial, sans faire passer en même temps une autre quantité de chaleur d'un corps chaud sur un corps froid. La transformation de chaleur en travail a donc un tout autre caractère que la transformation inverse de travail en chaleur. Pour étudier dans toute sa généralité le problème que pose la première transformation, il faut rechercher quelle peut être sur cette transformation l'influence de la température à laquelle la chaleur est prise. On pourrait, dans ce but, comme on le fait aujourd'hui presque toujours, commencer par le cas simple où deux sources de chaleur interviennent seules dans la transformation, l'extension du résultat au cas général se faisant aisément. Clausius préfère un autre mode d'exposition qui est peut-être plus long, mais qu'il est fort intéressant de suivre, à notre point de vue, pour bien comprendre la genèse du concept d'entropie.

Imaginons un cycle fermé de transformations réversibles ayant pour résultat de transporter une quantité de chaleur Q_1 d'un corps à la température t_1 sur un autre corps à la température plus basse t_2 et de transformer en travail une quantité de chaleur Q empruntée à un corps à la température t . Le cycle étant réversible, il pourra être parcouru en sens inverse. Il permettra alors de transporter Q_1 de la température t_2 à

la température plus élevée t et de produire la quantité de chaleur Q à la température t par dépense de travail. Il est facile d'établir qu'entre les quantités de chaleur Q et Q_1 qui interviennent dans ce cycle, il existe un rapport constant. Supposons que, dans deux cycles, il corresponde à une même valeur de Q des valeurs différentes de Q_1 . Faisons effectuer ces deux cycles successivement, celui pour lequel Q_1 a la plus faible valeur, directement, et l'autre en sens inverse. La quantité de chaleur Q , transformée en travail dans le premier cycle, est, dans le second, reproduite à partir du travail dépensé ; la chaleur ramenée dans le second cycle de la source froide sur la source chaude est plus grande que celle qui, dans le premier cycle, passe en sens inverse. Le résultat unique de toutes ces opérations est donc un transport de chaleur de la source froide sur la source chaude. Ce résultat est contredit par le principe initial.

Clausius remarque que « des deux transformations qui surviennent dans un cycle fermé réversible, chacune prise en sens contraire, peut remplacer l'autre ; de sorte que, si une transformation d'une certaine espèce a eu lieu, elle peut être anéantie et remplacée par une transformation de l'autre espèce, sans qu'il s'introduise aucune autre modification permanente » (1). Ainsi, si la quantité de chaleur Q a été préalablement produite par dépense de travail, et cédée à un corps à la température t , on pourra la soustraire à ce corps et la transformer à nouveau, à condition de transporter la quantité de chaleur Q_1 du corps à la température t_1 sur le corps à la température t_2 . De même encore, si Q_1 est passé au préalable de la température t_1 à la

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 144.

température t_2 , on pourra lui faire subir le passage inverse à la condition de produire, par dépense de travail, la quantité de chaleur Q à la température t . Les transformations qui sont capables de se remplacer mutuellement l'une l'autre sont appelées *équivalentes* par Clausius. Si l'on veut exprimer mathématiquement cette équivalence, il faut faire correspondre à chacune des deux transformations une « valeur d'équivalence » qui la caractérise, de telle sorte que leur équivalence se traduise par l'égalité de ces valeurs.

A deux transformations inverses l'une de l'autre (passage de Q_1 de t_1 à t_2 degrés, ou passage inverse de Q_1 de t_2 à t_1 degrés — production de travail à partir de Q pris à t_0 degrés ou production par dépense de travail de Q à t degrés) devront évidemment correspondre des valeurs égales et de signes contraires. Les deux transformations d'espèces différentes qui forment le cycle fermé réversible que nous avons décrit auront donc des valeurs égales, mais de signes contraires, puisque chacune d'elles est équivalente à l'inverse de la seconde et doit avoir, par conséquent, la même valeur d'équivalence que cette transformation inverse ou la même valeur, changée de signe, que cette transformation directe. Avec la convention adoptée par Clausius, la somme des valeurs d'équivalence des transformations qui composent le cycle fermé réversible doit être nulle.

On peut choisir arbitrairement le signe de la valeur d'équivalence de l'une des deux transformations ; le signe de l'autre sera alors déterminé. Par exemple, on admettra que le passage de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid aura une valeur positive. La production de travail à partir de la chaleur aura alors une valeur négative. Le concept nouveau que Clausius va créer sous le nom de « valeur d'équivalence » d'une transformation devra donc, on le voit, satisfaire à une

condition d'invariance pour un cycle fermé réversible ou, si l'on veut, à un principe de conservation.

La méthode que suit ici Clausius dans l'élaboration du langage mathématique de sa théorie n'est pas distincte de celle dont les fondateurs de la Mécanique ont fait usage. Le concept de travail tire son intérêt de ce que la loi d'équilibre des forces peut se mettre, au moyen de ce concept, sous la forme d'un principe de conservation. Il en est de même du concept d'énergie, créé et étendu à des phénomènes divers, mais toujours assujéti à satisfaire à un principe de conservation.

La question de signe étant résolue, voyons maintenant comment on va définir la grandeur des valeurs d'équivalence. Nous sommes ici en présence de transformations de deux espèces différentes : transformation de chaleur en travail ou de travail en chaleur et passage de la chaleur d'un corps à un autre. Pour les transformations de la première espèce, production, par exemple, de la quantité de chaleur Q à la température t par dépense de travail, la valeur d'équivalence est évidemment proportionnelle à la chaleur mise en œuvre. Elle doit de plus dépendre de la température, si bien que cette valeur sera de la forme :

$$Qf(t)$$

La fonction $f(t)$, qui ne dépend pas de l'agent chargé d'effectuer la transformation, est une fonction, pour le moment inconnue, de la température.

Le passage de la quantité de chaleur Q_1 de la température t_1 à la température t_2 aura de même une valeur d'équivalence de la forme.

$$Q_1 F(t_1, t_2)$$

ou $F(t_1, t_2)$ est une fonction à déterminer de t_1 et de t_2 , la même pour tous les corps.

La somme des valeurs d'équivalence des transformations qui composent un cycle fermé réversible devant être nulle, on aura, pour le cycle qui a été décrit,

$$- Q f(t) + Q_1 F(t_1, t_2) = 0 \quad (1)$$

La première valeur est négative, d'après nos conventions de signe, parce qu'elle correspond à une transformation de chaleur en travail.

Imaginons un cycle analogue dans lequel le corps à la température t est remplacé par un corps à la température t' , la quantité de chaleur transformée en travail étant cette fois Q' . Supposons ce cycle parcouru en sens inverse. Il aura pour résultat de produire la quantité de chaleur Q' à t' degrés. Pour ce nouveau cycle, on aura donc la relation suivante :

$$Q' f(t') + Q_1 F(t_2, t_1) = 0 \quad (2)$$

On doit évidemment avoir :

$$F(t_1, t_2) + F(t_2, t_1) = 0 \quad (3)$$

En ajoutant membre à membre les relations (1) et (2) et en tenant compte de la relation (3), on a :

$$- Q f(t) + Q' f(t') = 0 \quad (4)$$

Cette nouvelle relation nous fait savoir comment la quantité de chaleur transformée en travail dépend de la température du corps auquel elle est empruntée, les températures entre lesquelles s'opère la transmission de chaleur étant les mêmes.

Puisque les transformations de deux espèces coexistent dans un même cycle, il est nécessaire de pouvoir exprimer la valeur d'équivalence d'une transformation d'espèce donnée en fonction de la valeur d'une transformation de l'autre espèce. Le problème qui se pose maintenant est donc de ramener la fonction de deux températures $F(t, t_2)$, qui correspond à la transmission de la chaleur, à la fonction d'une seule température $f(t)$,

qui correspond à la transformation de chaleur en travail.

Pour cela, Clausius accouple les deux cycles précédents. Les deux passages de chaleur de t_1 à t_2 ou de t_2 à t_1 se neutralisent et n'interviennent plus. Le seul résultat est que la chaleur Q , prise à t , est transformée en travail et Q' , engendrée par du travail, est cédée au corps à t' degrés. Si t' est supérieur à t , il y aura eu passage de la chaleur d'un corps sur un autre à température plus élevée. L'autre transformation, qui est liée à ce passage, sera donc une production de chaleur par du travail.

La quantité Q' , reçue à t' degrés, sera plus grande que la quantité Q empruntée à t degrés. Tout se passera comme si la quantité Q avait été transportée de t à t' degrés et la quantité $Q' - Q$, produite par dépense de travail à t' degrés. L'application à ces deux transformations des mêmes principes utilisés pour les autres cycles conduit à l'équation :

$$(Q' - Q) f(t') + Q F(t, t') = 0 \quad (5).$$

En éliminant Q' entre les relations (4) et (5), on trouve :

$$F(t, t') = f(t') - f(t)$$

Si l'on convient de représenter par T l'inverse de la fonction $f(t)$, la valeur d'équivalence de la production de la quantité de chaleur Q à la température t par dépense de travail aura pour expression :

$$\frac{Q}{T}$$

tandis que la valeur d'équivalence du passage de la chaleur de la température t_1 à la température t_2 aura comme expression :

$$Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

On voit tout de suite l'avantage qu'on pourra retirer des formules précédentes, en raison de leur parenté. Le

passage de la quantité Q de la température t_1 à la température t_2 peut être considéré comme le résultat de deux transformations de la première espèce, à savoir : une production de quantité de chaleur à la température t_2 par dépense de travail et une production de travail à partir d'une quantité de chaleur prise à la température t_1 . *Ainsi on peut considérer toutes les quantités de chaleur reçues par les sources comme obtenues par dépense de travail et toutes celles qui lui sont empruntées comme intégralement transformées en travail.*

Il devient facile maintenant d'obtenir la valeur totale de toutes les transformations accomplies suivant un cycle. Si $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$ sont les quantités de chaleur reçues par les sources dont les températures sont respectivement $t_1, t_2, t_3, \dots$, la valeur totale de toutes les transformations a pour expression :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots = \Sigma \frac{Q}{T}$$

Si l'une des quantités Q est, non pas reçue par la source, mais empruntée à elle, elle figure dans l'expression précédente avec le signe —.

Si la température de chaque source varie au cours de la transformation, il faut décomposer la chaleur reçue ou cédée en éléments infiniment petits, à chacun desquels on fera correspondre la température de la source, à l'instant où cet élément est cédé. La valeur totale de la transformation s'exprime dans ce cas par l'intégrale :

$$\int \frac{dQ}{T}.$$

Remarquons que dans les transformations réversibles, le corps qui reçoit de la chaleur d'une source étant toujours à la température de cette source, la fonction T peut être indifféremment rapportée au corps ou

à la source. Il n'en est plus de même quand la transformation est irréversible ; la fonction T est alors rapportée à la température de la source et non à celle du système.

Clausius établit que si le cycle considéré de transformations est réversible, « toutes les transformations qui s'effectuent doivent se compenser mutuellement de telle sorte que leur somme algébrique est nulle » (1). La démonstration de cette proposition s'inspire de celle de Carnot qui utilisait les machines couplées. On peut en effet faire deux parts des transformations qui composent un cycle, l'une donnant une somme algébrique nulle, l'autre étant composée avec des transformations ayant toutes le même signe. Si ces dernières sont négatives, on peut, d'après ce que nous avons dit plus haut, les remplacer par des passages de chaleur de températures plus basses à des températures plus élevées, qui ne sauraient subsister seules d'après l'axiome de Clausius. Si les transformations de même signe sont positives, il n'y a qu'à supposer le cycle parcouru en sens inverse pour qu'elles deviennent négatives comme précédemment. Ce deuxième groupe de transformations ne peut donc exister.

On voit que si le cycle est réversible, le principe énoncé par Clausius a pour expression analytique :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

La valeur totale de toutes les transformations qui composent un cycle réversible ne peut, d'après ce que nous venons de dire, être négative, ni non plus être positive car, le cycle étant réversible, on peut le parcourir en sens inverse et les valeurs de toutes les transfor-

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 150.

mations sont alors changées de signe, la valeur totale devenant négative. Comme on ne saurait invoquer cette raison pour des cycles non réversibles, il en résulte alors que « la somme algébrique de toutes les transformations qui se présentent dans un cycle fermé ne peut être que positive » (1).

Rappelons que, d'après nos conventions, les quantités de chaleur sont comptées positivement si elles sont *cédées aux sources* par l'agent qui évolue. Le passage spontané de la chaleur d'une température élevée à une température plus basse a alors une valeur d'équivalence positive. Il est souvent plus commode de faire la convention contraire et de compter positivement les quantités de chaleur, quand elles sont *cédées par les sources* au corps qui évolue. C'est cette convention que Clausius a adoptée dans ses dernières recherches ; c'est celle qui est adoptée aujourd'hui. Tant qu'il s'agit de transformations réversibles, le résultat que nous avons établi ne se trouve pas altéré par un changement de convention. Il n'en est plus de même pour des transformations irréversibles. La somme algébrique des transformations qui composent un cycle est alors *négative* et l'on a :

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

Il est intéressant de comparer les modes d'expression employés par Carnot et par Clausius pour les mêmes faits. Carnot avait dit : pour produire du travail à partir de la chaleur, il est nécessaire que celle-ci subisse une chute de température et les conditions dans lesquelles on peut obtenir le maximum de travail sont celles de la réversibilité. Clausius, pour tenir compte de l'équi-

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 157.

valence de la chaleur et du travail, traduit ce résultat de la manière suivante : pour transformer en travail une certaine quantité de chaleur prise à une température déterminée, il faut qu'une autre quantité de chaleur subisse simultanément une chute de température. Le maximum de rendement de l'opération s'obtient toujours dans les conditions de la réversibilité, telles qu'elles ont été définies par Carnot. Il existe alors, entre les deux transformations liées l'une à l'autre dans un cycle réversible, une relation qu'on peut mettre sous la forme d'une relation d'invariance en définissant convenablement les grandeurs par lesquelles il faut représenter les deux transformations. On peut exprimer cette relation en disant que ces deux transformations se compensent ; il faut entendre par là que la production de travail par emprunt de chaleur à la température t a permis de tirer tout le parti de la chute de température subie par l'autre quantité de chaleur. Dans un cycle non réversible, cette compensation n'existe plus ; il subsiste une transformation *non compensée* par les transformations de l'autre espèce et qui a pour valeur la somme positive correspondant à la valeur totale des transformations du cycle. Ces transformations non compensées sont celles mêmes que Carnot avait signalées : transmission de chaleur par simple conductibilité quand deux corps au contact sont à des températures différentes, production de chaleur par le frottement, et aussi tous les phénomènes dans lesquels la puissance l'emporte sur la résistance. Si les formes du langage employé par la théorie se sont modifiées, le contenu expérimental de celle-ci est toujours le même. Au nombre des transformations non compensées, Clausius cite la détente d'un gaz dans le vide, phénomène qui s'effectue, comme on le sait, sans gain ni perte de chaleur et, par suite, sans transformation de chaleur en travail (cependant, on ne sau-

rait ramener le gaz dans son état initial sans dépense de travail). Les phénomènes naturels étant irréversibles donnent lieu à des transformations non compensées qui, du point de vue du travail qu'on pouvait en tirer, correspondent à une véritable perte ou à un gaspillage d'énergie, si l'on veut prendre ce mot dans le sens vague du langage courant et non dans le sens qu'on lui donne aujourd'hui en Physique et que nous préciserons bientôt.

Avant de définir le concept d'entropie, il nous reste à déterminer la fonction T utilisée par Clausius pour exprimer que la somme des valeurs d'équivalence des transformations qui forment un cycle réversible est nulle. Dire que l'expression $\int \frac{dQ}{T}$ s'annule pour l'ensemble de ces transformations revient à affirmer que la quantité placée sous le signe $\int$ est une différentielle totale exacte, condition qui s'exprime par une relation dans laquelle figure, en même temps que T , les quantités qui définissent les propriétés calorimétriques ou élastiques du fluide considéré et qui permettent de calculer la différentielle dQ . La relation trouvée par Clausius pour l'expression analytique du principe transformé de Carnot permet donc d'exprimer la fonction T au moyen de certains des coefficients qui définissent les propriétés élastiques ou calorimétriques du fluide.

Comme la fonction T ne dépend pas du fluide particulier considéré, on peut, pour une détermination précise de cette fonction, utiliser celui de ces fluides qui offre le plus de commodités, relativement à ce calcul. Clausius fait appel, dans ce but, à ce que nous appelons aujourd'hui un gaz *parfait* et qu'il nomme un gaz *idéal*. Il attribue en particulier à ce gaz la propriété de n'absorber, dans une dilatation à température constante, que la quantité de chaleur consommée dans

le travail extérieur qu'il effectue. Cette propriété, qui est exprimée par ce qu'on appelle aujourd'hui la loi de Joule (...l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température...) paraît à Clausius suffisamment confirmée par les expériences alors récentes de Regnault et il considère qu'elle doit être probablement « pour chaque gaz exacte au même degré que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, de sorte que pour un gaz idéal, pour lequel on suppose ces lois tout à fait exactes, cette hypothèse peut être considérée comme l'étant aussi » (1).

Il résulte de cette propriété du gaz idéal qu'on peut lui appliquer le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, pour des transformations à température constante, sans qu'il soit nécessaire de supposer que la série des transformations forme un cycle fermé, puisque la quantité de chaleur consommée par le gaz est tout entière utilisée pour la production du travail extérieur.

Ces considérations justifient l'usage, fait par Mayer, du principe qu'il avait découvert dans le calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur à partir des chaleurs spécifiques de l'air à pression constante et à volume constant. Mayer admet en effet que la différence des deux chaleurs spécifiques correspond au travail extérieur accompli par le gaz quand il se dilate à pression constante, mais nulle part dans son mémoire il n'explique pourquoi il peut, sans commettre de faute, appliquer le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail à des transformations qui ne ramènent pas le gaz dans un état final identique à l'état initial. Ses plus zélés admirateurs sont autorisés à penser que,

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 159.

puisque'il n'a pas commis de faute, il n'avait pas à dire pourquoi il n'en commettait pas (1). Il faut bien reconnaître cependant qu'une explication était nécessaire. Clausius l'a bien compris et il a clairement défini la valeur du résultat auquel il parvient en faisant remarquer que ce résultat, déterminé à l'aide d'une hypothèse accessoire, suggérée il est vrai par des résultats expérimentaux, avait le même degré d'exactitude que cette hypothèse. On ne saurait donc trop en vouloir aux détracteurs de Mayer, quand ils attribuent à un hasard heureux la bonne valeur numérique obtenue par ce savant pour l'équivalent mécanique de la calorie. Le moins qu'on puisse penser de tout cela, c'est que Mayer n'a pas su prendre les précautions indispensables qui eussent permis de sauvegarder sa gloire.

Dans le calcul qu'il avait fait précédemment pour exprimer la fonction T de la température au moyen des coefficients qui définissent les propriétés calorimétriques ou élastiques d'un fluide, Clausius n'avait pas précisé la nature de ce fluide et, par conséquent, ses propriétés particulières. Si le fluide considéré est le gaz idéal, la relation qui définit T peut être alors facilement déterminée et l'on constate que cette fonction est le produit par une constante de la quantité $(a + t)$, a étant l'inverse du coefficient de dilatation du gaz, approximativement égal à $\frac{1}{273}$, et t désignant la température ordinaire, telle qu'on la définit au moyen du thermomètre à gaz parfait, en admettant qu'à des variations égales de la pression du gaz, le volume étant maintenu constant, correspondent des variations égales de la température.

(1) J. Bertrand, *Thermodynamique*. Paris, 1887, p. 67.

Clausius remarque que la valeur de la constante par laquelle il faut multiplier l'expression $(a + t)$ pour avoir la grandeur T importe peu, car toute modification de cette constante revient à multiplier ou à diviser par un même nombre toutes les valeurs de transformations. On peut donc fixer arbitrairement sa valeur et la prendre égale à l'unité. Cette convention revient à choisir la valeur de T qui correspond à la température 0 degré, et à la prendre égale à 273. La grandeur T se trouve, après cette convention, définie sans ambiguïté : elle est identique à la *température absolue*, c'est-à-dire à la température comptée à partir du *zéro absolu*.

La fonction T , dont Clausius a su donner l'expression rigoureuse, est d'un grand intérêt, comme nous allons le voir, quand il s'agit de définir avec précision la température.

On sait que notre sens du toucher ne nous permet d'établir une distinction entre les températures diverses que si celles-ci ne sont pas trop différentes de celle de notre corps. Encore, cette distinction est-elle sujette à beaucoup d'erreurs. Aussi s'adresse-t-on à des instruments qui sont le siège d'un phénomène dépendant de la température. On enfermera, par exemple, une certaine masse de gaz dans un récipient et l'on fera correspondre à chacune des températures auxquelles le gaz peut être porté la valeur de sa pression. La grandeur qui caractérise le phénomène considéré (la pression du gaz, dans l'exemple choisi) doit être une fonction continue et continuellement croissante de la température. Deux températures sont reconnues égales ou inégales selon qu'il leur correspond des valeurs égales ou inégales de cette grandeur. En classant les valeurs différentes que prend la même grandeur pour différentes températures, on classe donc en même temps celles-ci. Mais, jusqu'ici, rien ne permet d'affirmer que l'un des

intervalles que limitent ces températures est plus grand ou plus petit qu'un autre. Pour faire un pas de plus, on convient, et cela d'une manière arbitraire et pour des raisons de simplicité, qu'à des variations égales de la grandeur qui définit la température correspondent des variations égales de celle-ci. Le mode de repérage (*l'échelle de température*) ainsi obtenu ne saurait être identique à celui qu'on obtiendrait en utilisant un autre phénomène. Il y a théoriquement autant d'échelles de températures qu'il y a de manières de repérer celles-ci. On comprend l'intérêt qu'il peut y avoir à supprimer cet arbitraire et à définir la température indépendamment de tout corps particulier. Il faut, pour cela, s'adresser à un phénomène dont les caractéristiques soient indépendantes des substances particulières qui en sont le siège. Le résultat le plus important de la théorie de Carnot, à savoir l'indépendance du rendement d'une machine thermique vis-à-vis de l'agent chargé d'utiliser la puissance motrice de la chaleur, suggéra pour la première fois à W. Thomson, en 1848, alors qu'il rappelait à l'attention des physiciens la théorie de Carnot, l'idée d'une échelle *absolue* de température, c'est-à-dire d'une échelle indépendante, comme le rendement maximum d'une machine thermique, de toute substance particulière. Nous avons vu comment Clausius sut définir la fonction T et établir la relation simple qui liait cette fonction à la température donnée par un thermomètre à gaz parfait.

Chemin faisant, il n'eut pas de peine à obtenir la relation qui lie la fonction T et la fonction de Carnot. Clapeyron avait déjà calculé celle-ci au moyen des mêmes coefficients qui devaient permettre à Clausius de calculer la fonction T . Le simple rapprochement des deux résultats montre que la fonction de Carnot est l'inverse de la température absolue. On se rappelle que

Clapeyron avait introduit dans sa formule célèbre, relative à la vaporisation, la fonction C , inverse de la fonction de Carnot (1). Cette grandeur se trouve donc être identique à la température absolue et la formule de Clapeyron devient, grâce à la détermination faite par Clausius de la fonction C , une relation entre des grandeurs qui peuvent toutes être déterminées par l'expérience.

En montrant que la fonction T n'est autre que la *température absolue*, Clausius complétait l'idée de W. Thomson et il devenait possible, non seulement de définir la température indépendamment de toute substance particulière, mais encore de concrétiser cette définition par l'utilisation d'un thermomètre à volume constant contenant un gaz qui, dans les conditions où il est utilisé, se comporte comme un gaz parfait (on emploie aujourd'hui l'hydrogène aux températures ordinaires et l'hélium aux basses températures). Mais, ni l'hydrogène ni l'hélium, s'ils se rapprochent beaucoup, par leurs propriétés, du gaz parfait, ne sauraient s'identifier avec lui. On sait heureusement calculer les écarts que présentent ces gaz avec le gaz parfait et corriger les indications des thermomètres qu'ils permettent de construire pour qu'on puisse en déduire la température que donnerait, à leur place, un gaz parfait.

Quant aux divers thermomètres pratiques que l'on utilise couramment dans les laboratoires et qui comportent chacun une échelle particulière de température, on peut les comparer au thermomètre à hydrogène et déduire de cette comparaison la correction qu'il y a lieu de faire subir à leurs indications pour obtenir

(1) Voir p. 49.

la température du thermomètre à hydrogène et, par suite, comme nous venons de le dire, la température absolue. On voit comment le résultat le plus important de la théorie de Carnot a été heureusement exploité par W. Thomson et par Clausius pour la définition et le repérage de la température. L'ensemble des démarches par lesquelles l'esprit parvient à donner une représentation quantitative de la température rappelle la définition du temps physique et son utilisation pour le repérage de la durée.

Dans tout ce qui précède, nous nous sommes limité à la considération des transformations qui, dans leur ensemble, forment un cycle fermé. Clausius a nettement exprimé les deux principes dont l'application permet de résoudre tous les problèmes que posent ces transformations : le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, dû à Joule et à Mayer, et le principe de Carnot modifié auquel il a donné le nom de *principe de l'équivalence des transformations*. Les grandeurs qui permettent d'exprimer analytiquement ces deux principes sont assujetties à satisfaire à une relation d'invariance.

Représentons par Q et par W la chaleur et le travail mis en jeu dans un cycle fermé de transformations et convenons de compter ces grandeurs positivement si elles représentent de la chaleur ou du travail *cédés* par le corps qui évolue. Le premier des deux principes s'exprime par la relation :

$$-\frac{W}{Q} = C^{10}$$

Le second membre est une constante positive. Le signe — placé devant le premier membre rappelle que W et Q sont de signes contraires. Si l'on convient de choisir les unités de quantité de chaleur et de travail

de manière que la disparition d'une unité de travail s'accompagne de la production d'une unité de quantité de chaleur, la constante du second membre est égale à l'unité et la relation s'écrit :

$$W = - Q \qquad \text{ou} \qquad W + Q = 0$$

On voit que la quantité ($W + Q$) se *conserve*, quand on a parcouru complètement le cycle fermé de transformations. Il en résulte que si les transformations subies par le système qui évolue ne constituent pas un cycle fermé, la grandeur précédente ne dépend que de l'état initial et de l'état final, c'est-à-dire qu'elle garde la même valeur pour toutes les transformations qui ont même état initial et même état final (1).

Les grandeurs qui jouissent de cette propriété présentent un grand intérêt pour le théoricien. La considération des seuls états extrêmes d'une série de transformations est plus simple que celle de tous les états intermédiaires. Les concepts mathématiques doivent donc satisfaire à ces exigences de commodité. Ils permettent alors non seulement d'éviter la description glo-

(1) On peut s'en rendre compte par le raisonnement suivant : soit deux séries AMB et ANB de transformations possibles pour le système ; elles ont même état initial et même état final et diffèrent par les états intermédiaires. W_1 et Q_1 sont le travail et la chaleur mis en jeu dans la première série. Le système peut être ramené de B en A par une autre série de transformations BPA à laquelle correspondent les grandeurs W_3 et Q_3 . On peut compléter chacune des deux premières transformations avec la troisième de manière à constituer un cycle fermé AMBPA ou ANBPA. Le principe de l'équivalence, appliqué à chacun de ces cycles, donne :

$$\begin{aligned} W_1 + Q_1 + W_3 + Q_3 &= 0. \\ W_2 + Q_2 + W_3 + Q_3 &= 0. \end{aligned}$$

d'où l'on déduit :

$$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

bale d'un phénomène en obtenant le même résultat par une méthode plus simple, mais encore de séparer les transformations simultanées qui se superposent dans un phénomène complexe, de les considérer isolément, puisque l'état initial et l'état final de la série étant connus, on peut, au moyen des concepts créés à cet effet, ignorer les circonstances dans lesquelles se sont déroulés les états intermédiaires. Il revient donc au même, au point de vue du résultat, de supposer que les transformations simples qui constituent le phénomène complexe ont eu lieu simultanément ou successivement.

Dans les anciennes théories de la chaleur, définitivement détruites par la découverte du principe de l'équivalence, la chaleur absorbée par un corps jouissait de cette propriété remarquable de ne dépendre que des états extrêmes de la transformation et tous les théoriciens de la chaleur, Laplace, Poisson, Sadi-Carnot, Clapeyron en font un constant usage dans leurs raisonnements ; Hess l'utilise, en 1840, comme principe fondamental de la Thermochimie, énonçant ainsi, dans un cas particulier, ce qu'on appelle aujourd'hui le principe de l'état initial et de l'état final.

Ce n'est pas la quantité de chaleur qui, en réalité, jouit de la propriété remarquable que nous venons d'énoncer, mais la quantité $W + Q$, que Clausius appellera la variation d'énergie du système qui parcourt la suite de transformations considérées. C'est elle qui donne satisfaction aux exigences que nous avons rappelées. On représente cette quantité par ΔU et l'on a :

$$\Delta U = W + Q$$

Si les transformations du système constituent un cycle fermé, la variation d'énergie est nulle et l'on a bien :

$$W + Q = 0$$

Il faut bien remarquer que la considération de la fonction U n'ajoute rien au principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Elle facilite simplement l'expression de ce principe dans le cas des transformations qui ne ramènent pas le système dans un état final identique à l'état initial. L'énergie, comme l'entropie et toutes les fonctions thermodynamiques qui ne dépendent que de l'état instantané du système, « ne sont pas des conceptions primitives qui s'imposent ; elles ont été forgées pour satisfaire aux exigences de notre esprit simplificateur » (1).

Remarquons que si la relation $\Delta U = W + Q$ définit la quantité ΔU , il ne faut pas, pour cela, penser que le principe de l'équivalence, appliqué à une série de transformations qui ne forment pas un cycle fermé, se ramène à une définition de la variation d'énergie. On pourrait, en effet, interpréter cette variation en disant, par exemple, que si tout le travail reçu par le corps ne donne pas lieu à la production d'une quantité équivalente de chaleur, c'est qu'une partie de ce travail se trouve être emmagasinée dans le corps sous forme d'énergie interne, et que la relation entre les trois quantités ΔU , W , Q ne saurait être vérifiée expérimentalement que si les trois quantités peuvent être déterminées indépendamment les unes des autres. En réalité, le principe appliqué aux transformations qui ne ferment pas le cycle ne consiste pas en ce que la quantité ΔU est égale à la somme des quantités W et Q , mais en ce que cette somme ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Il existe un parallélisme étroit entre les relations et

(1) Urbain, *L'énergétique des réactions chimiques*, Paris, 1925, p. 93.

les concepts qui ont permis à Clausius d'exprimer analytiquement chacun des deux principes de l'équivalence de la chaleur et du travail et de l'équivalence des transformations. Si l'on se borne, dans l'application du second principe, à considérer des transformations réversibles, le second principe se traduit, comme le premier, quand il s'agit de transformations constituant un cycle fermé, par une relation d'invariance ou par la conservation d'une certaine grandeur. S'il s'agit de transformations non fermées, le principe se traduit par le fait que la variation de la même grandeur ne dépend que des états extrêmes de la série de transformations. L'expression analytique du second principe est calquée sur celle du premier, parce que si les lois exprimées par ces deux principes diffèrent, le langage mathématique doit, dans les deux cas, donner satisfaction aux mêmes exigences de simplicité et de commodité. A la variation d'énergie interne, employée pour la traduction analytique du premier principe, correspond la variation d'*entropie*, pour la traduction du second.

Nous avons dit comment Clausius, en définissant convenablement la grandeur appelée *valeur d'équivalence* pour chacune des transformations qui forment un cycle fermé, est parvenu à la relation :

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

pour traduire le second principe, quand il s'agit de transformations réversibles.

Considérons maintenant des transformations non fermées conduisant d'un état A à un autre état B. Il est facile de montrer que s'il existe deux transformations réversibles pouvant amener le même système de l'état A à l'état B, les valeurs Σ_1 et Σ_2 de la quantité $\int \frac{dQ}{T}$ qui leur correspondent sont égales. Puisque les transfor-

mations sont réversibles, on peut, après avoir amené le système de l'état A à l'état B par la première transformation, le ramener de l'état B à l'état A par la seconde, parcourue en sens inverse. Les quantités dQ qui figurent dans l'expression relative à la transformation inverse gardent la même valeur que dans la transformation directe, mais changent de signe. Il en résulte que l'expression $\int \frac{dQ}{T}$ relative à la transformation inverse est égale et de signe contraire à celle qui correspond à la transformation directe et qu'elle a pour valeur $-\Sigma_1$. La somme des valeurs des transformations qui composent le cycle fermé étant nulle, on a :

$$\Sigma_1 - \Sigma_2 = 0 \quad \text{ou} \quad \Sigma_1 = \Sigma_2$$

La quantité Σ , relative à des transformations réversibles non fermées, ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final. On peut, par suite, mettre cette quantité sous la forme de la variation d'une grandeur qui ne dépend que de l'état instantané du système. Si S_0 représente la valeur de cette grandeur dans l'état initial, S sa valeur dans l'état final, on aura, pour la transformation réversible considérée :

$$\Sigma = S - S_0$$

La considération de la fonction S présente, on le voit, relativement au deuxième principe, les mêmes avantages que celle de la fonction U pour le premier principe. Clausius lui a donné le nom *d'entropie* du système. Voici les raisons qu'il fait valoir pour justifier ce choix : « Je préfère emprunter aux langues anciennes les noms de quantités scientifiques importantes, afin qu'ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes ; je proposerai donc d'appeler S l'entropie du corps, d'après le mot grec $\tauροπή$, transfor-

mation. C'est à dessin que j'ai formé ce mot *entropie*, de manière qu'il se rapproche autant que possible du mot *énergie*, car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu'une certaine analogie de dénomination m'a paru utile (1). »

Remarquons, comme nous l'avons fait au sujet de la relation qui définit la variation d'énergie, que le principe de l'équivalence des transformations, énoncé par Clausius, ne se ramène pas à la relation :

$$\int \frac{dQ}{T} = S - S_0 = \Delta S$$

qui définit la variation d'entropie. Le principe, appliqué à des transformations réversibles non fermées, consiste en ce que cette variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Pour exprimer les mêmes choses dans la langue mathématique, la quantité $\frac{dQ}{T} = dS$, comme la quantité dU , est une différentielle totale exacte.

L'*entropie*, comme l'énergie, n'est définie qu'à une constante près. Les relations qui nous ont permis de définir l'énergie interne et l'entropie ne font intervenir que des variations de ces fonctions. Elles ne définissent donc que des différences de ces fonctions si bien que l'on peut, sans les modifier, ajouter ou retrancher une même quantité aux deux termes de la différence. Chacun de ces termes, qui représente la valeur de la fonction U ou de la fonction S dans l'état initial ou dans l'état final, n'est donc défini qu'à une constante près.

Nous venons de voir que si la transformation qui conduit un système d'un état A à un état B est réversible, la valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ est égale à la varia-

(1) *La théorie de la chaleur...*, p. 411.

tion d'entropie du système. Si la transformation est irréversible, la valeur de l'intégrale précédente est inférieure à la variation d'entropie correspondante. Supposons en effet qu'il existe une transformation réversible permettant d'amener le système de l'état A à l'état B. Pour cette transformation, la valeur de l'intégrale est égale à la variation $S - S_0$ de l'entropie du système. Celui-ci ayant été amené de l'état A à l'état B par voie irréversible, ramenons-le à son état initial par la transformation réversible inversée. Si $\int \frac{dQ}{T}$ est la valeur de l'intégrale qui correspond à la transformation irréversible, celle qui correspond à la transformation réversible par laquelle on effectue le retour est $S_0 - S$. Le cycle constitué par l'ensemble des deux transformations étant irréversible, on a :

$$\int \frac{dQ}{T} + S_0 - S < 0$$

ou

$$\int \frac{dQ}{T} < S - S_0$$

Posons :

$$N = S - S_0 - \int \frac{dQ}{T}$$

La quantité positive N correspond à la transformation non compensée qui s'est produite dans le cycle considéré. Comme la transformation qui a permis le retour de l'état B à l'état A est réversible, la transformation non compensée ainsi calculée est celle qui correspond à la transformation irréversible qui a conduit le système de l'état A à l'état B. La variation d'entropie $S - S_0$ est complètement définie quand on connaît l'état initial et l'état final de la transformation. Pour la calculer, il suffit d'imaginer une transformation réversible permettant de passer de cet état initial à cet état final. La valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ ne peut être cal-

culée, au contraire, que si l'on connaît la suite des transformations qui ont permis de passer d'un état à l'autre.

Quand le système qui subit les transformations est isolé, les deux principes utilisés par Clausius s'expriment sous une forme simple. Comme il n'y a ni travail ni chaleur échangés avec le milieu environnant, la relation qui définit la variation d'énergie se réduit à :

$$\Delta U = 0$$

Si les transformations subies par le système sont réversibles, la relation qui définit la variation d'entropie donne :

$$S - S_0 = \Delta S = 0$$

Mais les transformations réversibles ne sont qu'un cas limite et irréalisable des transformations réelles qui, elles, sont irréversibles. On a alors :

$$N > 0 \quad \text{ou} \quad S > S_0$$

Ainsi, l'énergie d'un système isolé reste constante, mais *son entropie ne cesse d'augmenter*.

Nous avons eu l'occasion de rappeler les hésitations de Clausius relativement au signe qu'il convenait d'attribuer aux quantités dQ qui figurent dans l'expression des valeurs des transformations. Si Clausius avait maintenu les conventions qu'il avait primitivement adoptées, la somme des valeurs de transformations correspondant à un cycle non réversible eût été positive. Les inégalités que nous venons d'écrire eussent été les mêmes, sauf que partout le signe $>$ eût été remplacé par le signe $<$. L'entropie d'un système isolé n'eût cessé de diminuer, au lieu de croître.

Selon les conventions de signe qu'on peut faire, la quantité au moyen de laquelle on exprime mathématiquement le second principe est assujettie à croître ou à

décroître. Cette quantité varie, voilà l'essentiel. Tandis que le premier principe, appliqué à un système isolé, ne distingue pas l'état initial de l'état final, le deuxième principe affirme qu'une certaine grandeur, qui ne dépend que de l'état instantané du système, est assujettie à toujours varier dans le même sens. Tandis que le premier principe se traduit par une égalité, le second s'exprime par une inégalité. « Cette inégalité garantit le sens unique de tout le devenir naturel. Elle épuise aussi tout le contenu du deuxième principe, car elle ne fournit aucune indication sur la valeur de l'augmentation de l'entropie (1). »

Avant d'étudier l'influence qu'a eue l'œuvre de Clausius sur le développement ultérieur de la Thermodynamique, il est bon de rechercher en quoi cette œuvre se distingue de celle de Carnot.

Nous avons dit que la tâche qui incombait à Clausius était essentiellement une traduction, mais il ne faudrait pas prendre ce mot dans un sens trop étroit. Cette traduction paraissait un problème difficile et W. Thomson, qui le signala le premier, n'eut pas la gloire de le résoudre. La doctrine du calorique s'étant définitivement effondrée après les travaux de Joule, de Mayer, de Colding et d'Helmholtz, il s'agissait d'exprimer la pensée de Carnot en dehors de cette doctrine et en conformité avec celle de l'équivalence de la chaleur et du travail. Nous avons dit avec quelle modestie Clausius sut montrer ce qu'il suffisait de modifier dans la théorie de Carnot pour la rendre compatible avec les doctrines nouvelles. La théorie de la chaleur, telle qu'il l'a fondée, subordonne le second principe, celui de Carnot, au principe de l'équivalence. Nous reviendrons

(1) Planck, *Leçons de Thermodynamique*. Paris, 1913, p. 295.

bientôt sur les raisons qui ont motivé cette subordination. Contentons-nous maintenant de rappeler que le principe de Carnot, tel que Clausius l'a énoncé, présuppose celui de l'équivalence, en gardant les marques de son accord avec ce dernier, et peut-être, par là, l'œuvre de Clausius n'atteint-elle pas la hauteur de pensée que nous avons cru discerner dans cette sorte d'indifférence, qui se dégage de l'œuvre de Carnot, à l'égard de telle ou telle théorie sur la chaleur. Clausius, au lieu de s'efforcer de concilier le principe énoncé par Carnot avec la doctrine de l'équivalence, eût pu chercher au contraire à exprimer un principe nettement distinct, indépendant de l'autre. Pour cela il fallait s'élever au-dessus des faits particuliers qu'étudie la Théorie de la chaleur et dégager l'idée d'évolution ou d'irréversibilité qui est le fond du principe de Carnot. On ne saurait cependant reprocher à Clausius de ne pas avoir atteint tout de suite cette hauteur de vues. L'organisation systématique de la théorie ne s'est faite que lentement après lui. Si Carnot semble avoir senti que son œuvre survivrait à la théorie du calorique qu'il était obligé d'accepter, faute de mieux, si les conceptions auxquelles il est arrivé ont acquis dans la suite un caractère de grande généralité, il ne faut pas oublier qu'il les utilisait dans l'étude d'un problème particulier, celui de l'utilisation de la chaleur pour la production de la puissance motrice. C'est ce même problème particulier que Clausius a envisagé dans son premier mémoire de 1850, comme l'atteste le titre de celui-ci, et si le principe qu'il a énoncé à la place de celui de Carnot se rapporte uniquement à la transmission de la chaleur et aux phénomènes qui dépendent de cette transmission, il a distingué avec beaucoup de netteté ce qu'il y avait lieu de maintenir et d'abandonner dans la théorie de son illustre prédécesseur. C'est par là que son œuvre est belle et géniale.

Il faut donc, pour juger pleinement l'œuvre de Clausius, la rapprocher de celle de Carnot qui l'a inspirée et qui a présidé à son développement. La confrontation des deux théories, qui est des plus intéressante au point de vue de l'histoire critique de la Science, fait apparaître, à côté du parallélisme que nous nous sommes efforcé de mettre en évidence, une différence de points de vue que M. Mouret, croyons-nous, a été le premier à souligner avec beaucoup de netteté. Carnot a montré que la production de puissance motrice dans une machine à feu était liée au « rétablissement d'équilibre dans le calorique » (1). Cette notion d'équilibre est pour lui un point de vue central auquel il ramène constamment l'explication du phénomène qu'il étudie. « Partout où il existe une différence de température, écrit-il dans son opuscule, partout où il peut y avoir rétablissement d'équilibre, il peut y avoir aussi production de puissance motrice (2). » Et, plus loin, revenant sur cette affirmation, il ajoute : « Réciproquement, partout où l'on peut consommer de cette puissance, il est possible de faire naître une différence de température, il est possible d'occasionner une rupture d'équilibre dans le calorique (3). » Cette notion d'équilibre paraît avoir été abandonnée par Clausius. Peut-être est-il possible de la retrouver dans cette proposition célèbre : « L'entropie de l'Univers tend vers un maximum (4) » ; mais l'affirmation d'une tendance générale dans la nature vers un état d'équilibre définitif pose de délicats problèmes qui ne relèvent pas

(1) *Réflexions sur la puissance motrice...*, p. 9.

(2) *Ibid.*, p. 12.

(3) *Ibid.*, p. 16.

(4) *La théorie de la chaleur...*, p. 420.

seulement de la Physique, dès qu'on veut l'étendre à l'Univers supposé infini.

Dans les derniers énoncés qu'il a donnés du principe de Carnot, Clausius s'est attaché à mettre en évidence la « compensation » qui doit avoir lieu entre deux ordres de phénomènes. « Dans tous ces énoncés, même dans le dernier, comme aussi dans les énoncés analogues, qu'on y a substitués postérieurement, le phénomène de transmission de chaleur entre des corps à des températures différentes est considéré à l'état brut, si je puis m'exprimer ainsi. Or la grande supériorité de Carnot est d'avoir aperçu, dès le début, qu'il y a sous ce fait brut un *retour ou une tendance au retour vers l'équilibre d'un système hors d'équilibre*.

» Pour Clausius le phénomène de transmission de chaleur n'est rien autre qu'une concomitance de deux changements opposés, un gain et une perte de chaleur. mais Carnot y voit, en plus, un changement tendant vers un but déterminé ; il a conscience non seulement du changement, mais aussi de sa *finalité*.

» Là où aucun changement n'apparaît, là où il n'y a ni perte ni gain de chaleur, Clausius conclurait à l'absence réelle de tout phénomène. Tout autre est la conception de Carnot ; l'équilibre n'est pas une négation pure et simple, une négation absolue ; c'est la négation d'un changement possible, c'est l'opposition de deux forces qui neutralisent leurs effets...

» La seule discussion possible de la théorie de Carnot ne peut porter que sur les caractères qui marquent le retour vers l'équilibre, non sur le fait, le principe fondamental. Lorsqu'un système hors d'équilibre est abandonné à lui-même, diverses manifestations s'accomplissent simultanément, changement de volume, de température, de couleur, perte ou gain de chaleur, etc... Sadi-Carnot, au fond, fait abstraction de ces change-

ments pour ne considérer que le sens du phénomène. Clausius n'aperçoit pas ce sens, puisqu'il n'aperçoit pas le but ; il ne voit que l'un des changements connexes, et c'est sur ce changement qu'il édifie son principe (1). »

Si l'on envisage les deux théories du point de vue de la méthode, celle de Carnot nous paraît, en effet, plus riche, et les travaux ultérieurs de Maxwell, de Gibbs, de Helmholtz, de Duhem, qui couronneront le développement de la Thermodynamique, feront mieux apparaître tout le parti qu'on peut tirer de la notion d'équilibre dans l'étude des changements les plus généraux que considère la théorie physique.

(1) G. Mouret, Sadi-Carnot et la science de l'énergie, *Revue générale des Sciences*, 1892, p. 468.

TROISIÈME PARTIE

LE RÔLE DU CONCEPT D'ENTROPIE DANS LE DÉVELOPPEMENT DE LA THERMO- DYNAMIQUE APRÈS CLAUSIUS

CHAPITRE III

L'ENTROPIE ET L'ÉNERGIE UTILISABLE

Le principe de l'équivalence, loi de causalité. — Le second principe introduit une dissymétrie entre l'état initial et l'état final d'une transformation. — Conservation et évolution. — Critique de l'assimilation trop complète entre la chaleur et le travail et de l'extension du concept d'énergie à la Théorie de la chaleur. — La recherche d'une identification entre le travail et la chaleur éloigne la théorie du réel. — Les deux courants d'idées qui ont présidé au développement de la Thermodynamique ; l'énergie et l'entropie. — Diversité de fortune des deux principes. — L'utilisation du concept d'énergie pour la traduction du second principe ; les contradictions de cette méthode. — Le dédoublement du concept d'énergie : la quantité et la qualité de l'énergie. — Première tentative de distinction par Rankine de deux catégories d'énergies. — Le retour à la notion fondamentale de travail : l'énergie libre d'Helmholtz. — L'énergie utilisable de Gouy ; son utilisation pour une exposition d'ensemble de la Thermodynamique. — Parallélisme entre les deux langages qui utilisent l'entropie et l'énergie utilisable. — Le principe de Carnot est premier.

LES relations entre la chaleur et le travail mécanique, dont Clausius a donné une théorie complète en rapprochant le point de vue de Carnot de celui de Mayer et de Joule, se présentent donc sous deux aspects différents, irréductibles l'un à l'autre :

« Quand la production d'une chose est étroitement en rapport avec la disparition d'une autre, de telle sorte que la quantité de la première chose dépend de la quantité de celle qui a disparu et peut se calculer sur cette base, nous concluons que l'une a été fournie aux dépens de l'autre, et qu'elles sont toutes deux des formes différentes d'une même chose.

« C'est pourquoi nous disons que la chaleur est l'énergie sous une forme particulière (1). » C'est là le point de vue du principe de l'équivalence, dont le nom seul suffit à rappeler la symétrie des rôles joués par les deux grandeurs dans la loi qui définit leurs relations réciproques. Chaleur et travail sont comme les deux parties d'une même fortune, ce qui justifie leur rapprochement et leur fusion dans le concept plus général d'énergie.

Cette loi est en tous points comparable à celle qui lie les transformations du travail et de la force vive et le principe de l'équivalence, quand on admet que la chaleur est attribuable à la force vive des molécules, n'est qu'un corollaire de la relation découverte par Leibniz. Comme dans cette dernière, on y peut retrouver ce que Leibniz appelait le « principe de l'égalité de la cause et de l'effet ». Helmholtz, nous l'avons vu, a eu le mérite d'énoncer un principe plus général, relatif non seulement aux relations du travail et de la chaleur, mais encore à celles du travail et de l'électricité, du magné-

(1) Maxwell, *La chaleur*, traduction d'après la 8^e édition anglaise par M. G. Mouret, Paris, 1891, p. 122.

tisme, de l'électromagnétisme. Ces divers principes particuliers, qu'il a pu ramener au principe de la conservation de l'énergie mécanique en supposant les particules constitutives de la matière soumises à des forces centrales, sont donc des cas particuliers d'une proposition plus générale à laquelle nous donnons aujourd'hui le nom de principe de la conservation de l'énergie et dont la signification précise, débarrassée de toute addition qui pourrait l'obscurcir, se comprend par l'énoncé suivant qu'en a donné M. J. Perrin. « Si, au prix d'un changement C, on a pu obtenir un changement K, on n'obtiendra jamais pour le même prix, quel que soit le mécanisme utilisé, tout d'abord le changement K, et en surplus un autre changement, à moins que ce dernier ne soit de ceux dont on sait par ailleurs qu'ils ne coûtent rien à produire ou à détruire (1). » Cet énoncé, on le remarquera, s'accorde parfaitement avec la première partie du texte de Maxwell que nous citions plus haut, mais il évite de conclure à l'existence d'une même entité générale dont le travail et la chaleur seraient des formes particulières. Il montre clairement, au surplus, qu'on peut considérer le principe général « comme donnant une forme sous laquelle se laisse expérimentalement saisir la causalité » (2). Cette interprétation est en parfait accord avec les vues de Leibniz et d'Helmholtz lui-même qui justifiait le contenu de son mémoire en affirmant au début de celui-ci que « le but final des sciences théoriques est de trouver les causes constantes des phénomènes (3). »

(1) J. Perrin, *Les principes*, Paris, 1903, p. 91.

(2) *Ibid.*, p. 77.

(3) *Mémoire sur la conservation de la force*, traduction L. Pérard, Paris, 1869, p. 59.

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail, comme tous les principes particuliers inclus dans la proposition générale d'Helmholtz, donne donc satisfaction au besoin le plus essentiel de notre esprit dans la construction de la théorie physique.

L'interprétation facile qu'on en peut donner au point de vue mécanique et le rattachement naturel qu'il permet d'obtenir entre la science du mouvement et la Théorie de la chaleur suffiraient, en outre, à expliquer pourquoi Clausius a fait de l'équivalence de la chaleur et du travail le premier principe de sa théorie. On pourrait penser que l'ordre qu'il a adopté dans l'exposition des deux principes et l'espèce de hiérarchie qui s'est établie entre eux est la conséquence du renversement historique opéré dans la Science par l'oubli du mémoire de Carnot, au moment où s'élaborait la doctrine de l'équivalence de la chaleur et du travail. Cela est vrai dans une certaine mesure, car Clausius, en s'efforçant de présenter la théorie de Carnot en conformité avec les idées nouvelles sur la chaleur, devait naturellement indiquer tout d'abord quelles étaient ces idées qu'il convenait de substituer à la théorie du calorique, prise par Carnot comme base de ses spéculations. Mais l'ordre choisi par Clausius, s'il se justifiait par les nécessités de son exposé, devait être consacré, comme nous venons de le montrer, par des raisons plus profondes.

Le principe de l'équivalence nous enseigne que l'énergie d'un système isolé se conserve dans ses transformations ou qu'elle est la même dans son état initial et dans son état final. Il n'établit donc aucune distinction entre ces deux états. Des deux transformations inverses qui permettent de passer de l'un de ces états à l'autre, il ne nous permet pas de savoir laquelle est réalisable. Il résulte, par exemple, du premier principe, que les

échanges de chaleur entre deux corps à des températures différentes sont tels que la quantité de chaleur acquise par l'un des corps est égale à celle qui est perdue par l'autre ; mais le principe ne nous dit pas lequel des deux corps cède de la chaleur à l'autre. Il est muet sur le sens dans lequel s'effectue naturellement une transformation. Le second principe, sous la forme que lui a donnée Carnot ou Clausius, affirme que de deux transformations inverses d'un type déterminé, l'une seulement est possible.

Le premier principe s'exprime analytiquement par une égalité entre les valeurs de l'énergie dans l'état initial et dans l'état final. Le second principe, au contraire, se traduit par une inégalité qui exprime que l'entropie dans l'état final est plus grande que dans l'état initial et que, par suite, de deux transformations inverses qui conduiraient d'un état à l'autre, seule est possible celle qui correspond à un accroissement de l'entropie.

Les deux principes ne se contredisent évidemment pas ; ils se complètent, et la résolution des problèmes les plus généraux de la Thermodynamique s'obtient par la combinaison des relations qui servent à la traduction analytique des deux propositions. Mais la Théorie de la chaleur ne saurait être réduite aux seules équations dans lesquelles s'expriment les principes. En marge du développement mathématique d'une théorie se forme tout un langage qui sert à l'explication qualitative des faits, à l'énoncé des lois, à la nomenclature des concepts fondamentaux ou secondaires qu'il est nécessaire d'introduire dans la théorie. Ce langage doit évidemment être aussi intelligible que possible et il faut, pour cela, éviter de faire apparaître, dans l'énoncé des lois, tout ce qui pourrait ressembler à une contradiction ou seulement à une opposition. A ce point de vue, l'idée de conservation qu'on utilise pour l'expression du premier

principe peut sembler mal s'accorder avec celle d'évolution qui est le fond du second. Nous avons montré que le principe de la conservation de l'énergie exprimait, en définitive, qu'un certain changement ne pouvait être obtenu qu'au prix d'un autre changement déterminé. Cette compensation, qui semble s'établir dans les transformations naturelles, est bien séduisante pour l'esprit, mais elle peut conduire à des assimilations trompeuses. Or, il faut bien le reconnaître, c'est à la faveur d'une vue incomplète des relations entre la chaleur et le travail que la notion d'énergie a connu l'immense fortune dont elle jouit encore aujourd'hui. Cette notion a pu se former au moment où l'œuvre de Carnot était tombée dans l'oubli le plus complet et elle a survécu, avec sa signification initiale, alors même que Clausius eut redonné aux idées exprimées par Carnot la place qu'elles devaient avoir dans la Théorie de la chaleur.

L'énergie a d'abord été, et elle est restée longtemps, la « quantité de travail que peut effectuer un corps », ou la « capacité qu'un corps possède d'accomplir du travail » (1). Si l'énergie est bien ce qu'indiquent ces définitions, le principe qui exprime sa conservation a droit à une place éminente dans la Science. Il apparaît comme le prolongement ou l'extension du grand principe de la Statique, qui affirme que les machines simples (en l'absence de résistances passives) restituent intégralement le travail qu'on leur a fourni, et du principe plus général de la Dynamique qui se déduit de la relation célèbre découverte par Leibniz entre le travail fourni à un corps et la force vive acquise de ce fait par ce corps.

(1) Maxwell, *La chaleur*, traduction G. Mouret, Paris, 1891, p. 119 et 186.

Tant qu'on ne sort pas du domaine de la Mécanique, l'introduction de la notion d'énergie est complètement justifiée. La force vive d'un corps doit être légitimement rapprochée du travail, parce que les transformations réciproques de ces deux grandeurs peuvent s'effectuer d'une manière intégrale et parce que le corps à qui un certain travail a été fourni a acquis, de ce fait, une force vive qui lui permet de restituer tout le travail qu'il a reçu initialement.

L'assimilation du travail mécanique et de la chaleur paraissait aussi aisée, puisque pour la plupart de ceux qui ont le plus contribué à la découverte du principe de l'équivalence, la chaleur était due à la force vive des particules constitutives de tous les corps.

Le principe de Carnot, sous la forme que Clausius lui a donnée, nous apprend au contraire que si le travail mécanique peut être intégralement transformé en chaleur, il n'en est plus de même de la transformation de chaleur en travail. Pour qu'une quantité de chaleur prise à une température déterminée puisse être intégralement transformée en travail, il faut qu'en même temps une autre quantité de chaleur subisse une chute de température. On ne saurait donc réaliser une machine qui produirait du travail en empruntant de la chaleur à une seule source. Si cette machine existait, elle ne constituerait pas le perpétuel moteur, puisqu'elle créerait du travail, non à partir de rien, mais à partir de la chaleur ; « elle posséderait cependant pour l'humanité l'avantage capital du perpétuel moteur : fournir du travail sans frais. Car la chaleur contenue dans le sol terrestre par exemple, dans l'atmosphère, dans l'océan, s'offre tout comme l'oxygène de l'air, toujours en masse inépuisable à chacun pour un emploi immédiat (1). » Pour

(1) Planck, *Leçons de Thermodynamique*, Paris, 1913, p. 95.

reprendre une expression d'Oswald, cette machine serait un perpétuel moteur de deuxième espèce (1). Si l'on s'efforce, avec la chaleur obtenue à partir d'une certaine quantité de travail, de récupérer celui-ci, on n'en retrouve jamais qu'une partie ; le reste est bien perdu sans remède. Il n'est donc pas indifférent pour nous d'avoir à notre disposition une certaine quantité de travail mécanique, ou ce que, avec la terminologie encore en usage, on appelle son « équivalent » de chaleur.

La transformation de travail en chaleur se produisant spontanément dans la nature, l'énergie, considérée comme la « capacité qu'un corps [isolé] possède d'accomplir du travail », ne se conserve pas, mais s'épuise sans cesse. La notion d'énergie doit donc son crédit et sa fortune, en tant qu'elle se prête à l'expression de l'une des « lois fondamentales de l'Univers » (2), à une connaissance incomplète des rapports qui existent entre le travail et la chaleur.

On peut, alors même que ces rapports nous sont connus, s'efforcer de poursuivre l'identification entre les deux grandeurs et leur réduction au concept plus général d'énergie. Il suffit d'attribuer à une imperfection

(1) Il est intéressant de remarquer que le dispositif industriel mis au point par M. G. Claude pour l'utilisation de la chaleur des océans, s'il utilise la différence de température qui existe entre les eaux de surface et les eaux profondes et ne constitue pas ce qu'on a convenu d'appeler le perpétuel moteur de seconde espèce, permet toutefois de produire du travail avec les seules ressources de l'océan. Ce dispositif présente pour nous tous les avantages du perpétuel moteur. C'est, si l'on veut, un perpétuel moteur d'une autre espèce. Le fonctionnement de ce moteur ne présente aucune contradiction avec les principes de la Thermodynamique, mais il heurte nos habitudes autant que le ferait le perpétuel moteur.

(2) Clausius, *La théorie de la chaleur...*, 1868, p. 420.

des moyens dont nous disposons l'infériorité manifeste que présente pour nous l'énergie sous la forme calorifique. C'est ainsi qu'Helmholtz dans son *Exposé élémentaire de la transformation des forces naturelles* (1), après avoir montré que la « quantité d'attraction chimique entre les molécules d'un kilogramme de charbon et de son équivalent d'oxygène est capable d'élever 1.000 kilogrammes à 3 kilomètres et demi de hauteur », ajoute : « Malheureusement, nos machines ne transmettent qu'une très faible fraction de cet énorme travail; la différence se disperse sous forme de chaleur dans les organes et dans l'air ambiant, sans utilité immédiate pour la fonction même de l'appareil. » Cette constatation n'altère pas cependant sa foi dans le grand principe qu'il a énoncé et il poursuit aussitôt : « En observant toutes les autres actions connues, tant physiques que chimiques, on voit que l'univers possède une provision de force disponible qui ne peut ni croître ni décroître. La quantité de force capable d'agir, qui existe dans la nature inorganique, est éternelle et invariable, tout aussi bien que la matière. »

On peut donner à cette conception d'Helmholtz une forme plus précise en cherchant à justifier par des considérations théoriques l'assimilation de la chaleur et du travail. Une calorie n'a pas la même valeur selon qu'elle est prise à haute ou à basse température, tel est le point de vue qu'apporte le principe de Carnot. Nous allons voir comment on peut tourner en quelque sorte ce principe et justifier l'équivalence intégrale de la chaleur et du travail, sans laquelle l'énergie est réduite au rang d'un concept secondaire.

(1) Traduit par L. Pérard et joint au mémoire sur *la Conservation de la force*, Paris, 1869, p. 26.

Dans une machine à vapeur fonctionnant entre les températures absolues T_1 et T_2 , le rapport entre la quantité de chaleur Q_1 prise à la chaudière et celle, Q_2 , qui est restituée au condenseur, a pour valeur $\frac{T_1}{T_2}$, et cela, il faut bien le remarquer, en vertu même de la définition de la température absolue. Le rendement maximum de la machine, qui suppose réalisées les conditions de la réversibilité, a donc pour valeur :

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Il ne diffère de l'unité que de la quantité $\frac{T_2}{T_1}$ qui s'annule pour $T_2 = 0$, c'est-à-dire que la transformation intégrale de la chaleur en travail peut être considérée comme possible avec une machine parfaite dont le condenseur serait au zéro absolu. Pour que cette proposition ait un sens physique, il faudrait pouvoir définir la quantité $\frac{T_2}{T_1}$ indépendamment du rapport

$\frac{Q_2}{Q_1}$, faute de quoi on ne saurait y retrouver autre chose que ce qu'on a mis dans la définition de la température absolue, c'est-à-dire que les rapports $\frac{Q_2}{Q_1}$ et $\frac{T_2}{T_1}$ sont égaux et qu'ils s'annulent, par suite, en même temps. Mais, peut-on penser, la température absolue, si elle est définie par l'égalité des deux rapports $\frac{T_2}{T_1}$ et $\frac{Q_2}{Q_1}$, a été reconnue égale à la température normale, et celle-ci se mesure au moyen du thermomètre à gaz parfait. La proposition qui définit les conditions dans lesquelles le rendement maximum d'une machine thermique fonctionnant entre deux sources est égal à l'unité a un sens parfaitement clair et, au surplus, dans l'échelle des basses températures, on s'est approché à un ou deux

degrés du zéro absolu. Cela ne veut pas dire qu'il soit possible d'atteindre ce dernier, ni même qu'on se soit beaucoup rapproché de lui. Cette dernière expression n'a même aucun sens, car nous mesurons notre « rapprochement » en degrés et rien ne nous permet de comparer les divers degrés de l'échelle thermométrique. Les repères conventionnels qui servent à comparer entre elles les températures de deux corps ne sauraient aucunement nous renseigner sur la difficulté pratique que peut présenter le franchissement des divers degrés qui nous séparent du zéro absolu. Pour ceux qui ne connaîtraient pas le caractère arbitraire et conventionnel de la grandeur particulière appelée température, le fait que la plus basse température atteinte n'est séparée du zéro que d'un nombre fini de degrés pourrait faire espérer que la limite sera un jour atteinte. Mais la « distance » en degrés qui sépare une température du zéro et l'existence même de cette limite n'ont de signification que par rapport à la convention qui a servi de base à la définition de la température normale, à savoir que les variations de celles-ci sont supposées proportionnelles aux variations de pression d'une masse invariable de gaz parfait assujettie à garder un volume constant. Avec d'autres conventions, la limite du côté des basses températures serait séparée de celle de la glace fondante d'un nombre différent de degrés, et ce nombre, pour certaines conventions, pourrait même être infini, sans pour cela que les difficultés pratiques que pose cette conquête du zéro absolu fussent modifiées en quoi que ce soit. Et quand bien même on pourrait se rapprocher indéfiniment du zéro absolu, l'obtention de ces basses températures ne pourrait être réalisée qu'au prix d'une dépense de travail qui diminuerait d'autant le rendement de l'opération envisagée. La transformation intégrale de la chaleur en tra-

vail ne saurait être réalisée qu'avec une machine parfaite, possédant, avant tout fonctionnement, un condenseur au zéro absolu. Tout cela montre qu'il est possible, quand on le veut, de substituer aux conditions réelles dans lesquelles nous sommes placés toute une série de conditions idéales qui permettent de poursuivre aussi longtemps que nous le voulons les analogies qui séduisent notre esprit, mais, dans cette voie, nous nous éloignons du réel dont l'étude, il ne faut pas l'oublier, est le but de la Physique.

Le réel ne se prête pas toujours à notre effort d'assimilation et de réduction. L'histoire de la Théorie de la chaleur est faite précisément de l'opposition, du rapprochement, du conflit et de la conciliation des deux grands courants d'idées qui correspondent à chacun des deux principes de la théorie. L'un est constitué par la série des démarches qui aboutissent au principe de la conservation de l'énergie. Le principe de l'équivalence, qui se rattache naturellement à ce mouvement, est l'aspect sous lequel les faits de la chaleur se réduisent aisément à la Mécanique. L'autre courant a son origine dans l'œuvre de Carnot. Par lui s'affirme le caractère spécifique des faits thermiques. Tandis que l'énergie est le vestige qui rappelle, dans la Thermodynamique, le grand effort d'assimilation et d'unité qui a été poursuivi depuis les origines de cette science, l'entropie est, en quelque sorte, le bastion autour duquel s'est cristallisée la résistance que les faits ont opposée à cette conquête. Mais l'énergie n'est plus, comme le voulaient ceux qui ont créé cette notion, la réserve de travail dont dispose l'Univers. Il eût été possible, certes, de lui garder ce sens, mais alors l'énergie ne se conservait plus, elle se dissipait, comme cela résulte de la théorie de Carnot. De là, toutes les difficultés auxquelles donne lieu cette grandeur dont les formes particulières : cinétique,

potentielle, calorifique, électrique, magnétique, chimique, radio-active, etc..., sont susceptibles d'une définition précise, mais dont la signification générale apparaît extrêmement vague. « Dans chaque cas particulier, on voit bien ce que c'est que l'énergie et on en peut donner une définition au moins provisoire, mais il est impossible d'en trouver une définition générale (1). » Doit-on se contenter de la considérer comme « la cause profonde de tous les changements que nous observons dans les propriétés de l'état d'une portion quelconque de l'univers matériel » ? (2). Cela est bien vague et ne justifie pas, il faut bien le dire, la popularité, — le mot n'est pas trop fort, — dont jouit encore cette notion et l'obscurité idéologique, d'un caractère parfois presque mystique, qui s'est formée autour d'elle.

La fortune de l'énergie conservatrice ne diminuait pas, même après que Clausius lui eut apporté le correctif de l'augmentation de l'entropie. Cela tient à ce que les idées de Carnot furent longtemps encore ignorées ou mal comprises. Près de vingt années après la publication du premier mémoire de Clausius, Rankine constate que si la première loi a été souvent vulgarisée, si, « maintes fois, on en a fait le texte de publications diverses, de cours publics, conçus en vue de captiver l'intérêt par la clarté des explications et le prestige d'une parole élégante » (3), « en ce qui concerne la seconde loi de la Thermodynamique, la vulgarisation de cette science est en arrière de dix-huit

(1) H. Poincaré, *Science et Hypothèse*, Paris, sans date, p. 158.

(2) E.-W. Washburn, *Principes de chimie physique*, Paris, 1925, p. 124.

(3) W.-J. Macquorn-Rankine, « De la nécessité de vulgariser la seconde loi de la Thermodynamique », *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. XII, p. 258.

années, relativement à la science elle-même » (1). Le point de vue de la vulgarisation, si étranger qu'il puisse paraître à celui de la Science elle-même, présente avec ce dernier des rapports plus étroits qu'on ne pourrait le croire. Les difficultés qu'il y a à vulgariser le second principe sous la forme que lui a donnée Clausius tiennent surtout au caractère peu intelligible de la notion « prodigieusement abstraite » d'entropie. Celle même de transformation compensée ou non compensée n'est pas extrêmement claire et les successeurs de Clausius, loin d'adopter pour les besoins de la Science le système d'explications qu'il a donné, en chercheront un autre. L'entropie demeurera dans la théorie un instrument analytique très commode, mais l'augmentation d'entropie qui devait, d'après Clausius, servir à expliquer l'évolution des systèmes thermodynamiques et même celle de l'univers matériel, sera remplacée d'abord par la notion de dissipation, puis de dégradation de l'énergie. Sous cette forme, le second principe se prêtera aisément à la vulgarisation, comme le prouve l'excellent exposé de M. B. Brunhes sur ce sujet (2). Aussi, avant d'étudier le rôle joué dans la théorie par l'entropie, comme facteur d'extension de l'énergie ou comme potentiel thermodynamique, nous allons rappeler les principales étapes de l'évolution qui a permis d'éviter cette notion et de la remplacer, dans l'expression du second principe, par celle beaucoup plus intelligible *d'énergie utilisable*.

Là encore, nous nous trouvons en présence d'un effort de traduction, et c'est peut-être le meilleur moyen de faire comprendre le sens du concept d'entropie que

(1) W.-J. Maquorn-Rankine, *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. XII, p. 266.

(2) *La dégradation de l'énergie*, Paris, 1908.

de recourir à la traduction qui permet de l'expliquer dans le langage de l'énergie utilisable.

Le caractère essentiel du développement de la Thermodynamique dans la période que nous allons étudier maintenant est un retour à la notion féconde de travail, dont Carnot avait fait, sous le nom de « puissance motrice », le point de vue central de sa théorie. Le concept d'énergie, né d'une assimilation trop complète entre la chaleur et le travail, ne représentait pas la capacité que possède un système de produire du travail. Il fallait par suite, comme nous l'avons déjà dit, ou reléguer la notion d'énergie au rang d'un concept particulier, utile pour l'expression de cet aspect des relations de la chaleur et du travail que constitue le principe de l'équivalence, ou garder à la notion d'énergie la signification qu'on avait espéré pouvoir lui donner, et constater alors que la « capacité qu'un corps possède d'accomplir du travail » ne se conserve pas, mais s'épuise, au contraire, de plus en plus. Donc, ou bien l'énergie est un invariant des relations de la chaleur et du travail, et elle satisfait par définition à un principe de conservation, — mais elle n'a avec la notion de travail que les rapports les plus vagues, — ou bien elle garde toute sa valeur et se rattache étroitement à cette notion, — mais elle ne satisfait plus à un principe de conservation. En résumé, l'énergie ne saurait à la fois être un invariant et garder la signification qui lui donnait sa valeur. Quand on a bien compris cela, on a pénétré du même coup toutes les difficultés que présente le rattachement à la Mécanique de la Théorie de la chaleur et toutes les obscurités des explications par l'énergie.

Les successeurs de Clausius, ne renonçant pas au sens intuitif que tout le monde attribue à l'énergie et cherchant à utiliser cette notion si évocatrice pour

l'expression du principe de Carnot, aboutissent naturellement à la « dissipation de l'énergie ». Dès 1852, W. Thomson signale cette « tendance universelle à la dissipation de l'énergie mécanique » (1.) Quarante années après le premier mémoire de Clausius, l'idée de dissipation de l'énergie ne sera pas encore abandonnée, puisque Maxwell n'hésite pas, dans la huitième édition de son livre célèbre sur *La chaleur*, édition qui a servi à la traduction française qu'en a faite M. G. Moutet, à adopter comme sous-titre : *Leçons élémentaires sur la thermométrie, la calorimétrie, la thermodynamique et la dissipation de l'énergie*.

La contradiction qu'il y a à utiliser pour l'expression du principe de Carnot un mot qui a été créé pour satisfaire à d'autres exigences apparaît nettement dans ces lignes, empruntées à un livre qui a eu en France un certain succès : « Il y a...., quoique dans un sens strictement mécanique, conservation d'énergie, et cependant, au point de vue de l'utilité et de l'intérêt des êtres vivants, l'énergie de l'univers est en voie de destruction (2). »

Il semble, d'après ce que nous avons dit, que pour faire disparaître cette contradiction, il n'y ait que deux moyens : laisser au concept d'énergie le sens que Clausius lui a donné dans l'expression du principe de l'équivalence, — et alors l'énergie se conserve dans un système isolé, mais la capacité que possède ce système d'accomplir du travail s'épuise de plus en plus, — ou définir l'énergie par cette capacité et, dans ce cas, elle

(1) On a Universal Tendency in Nature to the Dissipation of Mechanical Energy, *Philosophical Magazine*, IV, 1852, p. 304.

(2) Balfour Stewart, *La conservation de l'énergie*, Paris, 1870, p. 157.

se dissipe ; mais il faudra donner un autre nom au concept nécessaire pour la traduction du premier principe. Nous sommes, on le voit, dans le domaine de la pure dialectique, et les mots, en Physique comme ailleurs, surtout lorsqu'ils sont aussi riches de sens que l'est celui d'énergie, portent souvent avec eux de grosses difficultés. Mais la dialectique a des ressources infinies et il est possible, comme on va le voir, de faire servir le même mot et presque la même notion, en apparence, à l'expression des deux principes de la Thermodynamique. Il suffira d'affirmer avec Tait que l'énergie se conserve, certes, en quantité, mais que sa qualité ou sa « valeur » diminue sans cesse. L'énergie ne peut se dissiper, puisqu'elle se conserve, mais *elle se dégrade*. « Le principe de la dissipation ou de la dégradation, comme j'aimerais mieux l'appeler, dit Tait, dans une de ses *Conférences*, consiste en ceci : « Comme chaque opération qui se produit dans la nature entraîne une transformation d'énergie, et que chaque transformation est accompagnée d'une certaine dégradation (on entend par énergie dégradée de l'énergie devenue moins capable d'être transformée qu'auparavant), il en résulte que l'énergie devient de moins en moins transformable (1). » Ainsi, pour éviter l'emploi de la notion trop abstraite d'entropie et pour faire servir celle d'énergie à l'expression de deux choses différentes, on dédouble en quelque sorte cette dernière, on lui prête deux aspects distincts, l'un, assujetti à demeurer invariable, l'autre à se transformer sans cesse. On ne séparera pas de cette manière, dans la grandeur conventionnellement appelée énergie, ce qui représente vraiment de l'énergie, c'est-à-dire des possi-

(1) Tait, *Conférence sur quelques-uns des progrès récents de la physique*, traduction Krouchkoll, Paris, 1887, p. 191-192.

bilités de travail, de ce qui n'en est pas. On laissera le même nom à l'ensemble, mais il y aura de l'énergie de qualité supérieure et de l'énergie de qualité inférieure.

Quand on veut, au delà des mots et de leurs subterfuges, retrouver le sens physique qu'ils semblent s'efforcer, pourrait-on croire, de nous cacher, ce qui nous apparaît, c'est toujours, comme le montrait la théorie de Carnot, la perte irrémédiable qui, à notre point de vue, accompagne le cours spontané des changements observables ou l'épuisement progressif des ressources que nous offre la nature. Le nom que nous donnons à cette constatation est une chose accessoire. « Que l'énergie se perde ou que l'énergie se dégrade, pratiquement, c'est exactement la même chose. Dans l'un des cas nous perdons notre monnaie, dans l'autre cas elle perd sa valeur (1). » La distinction entre les formes supérieures et les formes inférieures de l'énergie ne fera pas disparaître, comme on pourrait le croire, toutes les obscurités et les confusions introduites dans la Physique par le même mot qui est pris parfois simultanément dans deux acceptions différentes. C'est ainsi que Maxwell, pour définir la Thermodynamique, écrit : « Cette partie de la science repose sur la considération de l'énergie intrinsèque d'un système de corps, énergie qui est en rapport avec les températures et l'état physique des corps, aussi bien qu'avec leur forme, leur mouvement et leur position relative. Une partie seulement de cette énergie, cependant, est susceptible de produire un travail mécanique, et bien que l'énergie elle-même soit indestructible, la partie utilisable tend à diminuer par l'action de certains procédés naturels,

(1) H. Bouasse, *Cours de Thermodynamique*, 1^{re} partie, p. 449.

tels que la *conduction* et le rayonnement de la chaleur, le frottement et la viscosité. Ces phénomènes dans lesquels une partie de l'énergie est rendue inutilisable comme source de travail sont classés sous le nom de phénomènes de *Dissipation de l'Energie* (1). » On peut constater qu'à quelques lignes d'intervalle, après avoir dit que l'énergie est indestructible, l'auteur affirme qu'il y a dissipation de l'énergie. Aujourd'hui encore, la confusion est courante. « Quand le physicien affirme que ce qui reste permanent, c'est une certaine fonction qui se trouve être la somme de l'énergie-richesse et de l'énergie non-valeur, son interlocuteur comprend que c'est l'énergie-richesse qui se conserve (2). »

Rankine est le premier qui ait essayé de classer les différentes formes de l'énergie en deux groupes, de manière à pouvoir exprimer leurs transformations par le passage de l'un des groupes à l'autre (3). La Mécanique lui fournissait encore ses cadres avec les notions d'*énergie statique* et d'*énergie dynamique* introduites par W. Thomson et que Clausius appellera : *énergie potentielle* et *énergie actuelle*. Si toutes les formes supérieures de l'énergie avaient pu être classées dans un groupe et les formes inférieures dans l'autre, la classification de Rankine eût donné tout de suite la clef de leurs transformations. Tant qu'on demeure dans le domaine de la Mécanique, on voit avec netteté à quoi correspondent l'énergie potentielle et l'énergie actuelle, que Thomson et Tait ont appelée depuis l'énergie cinétique, mais il n'en est plus de même dès qu'on veut étendre cette classifi-

(1) Maxwell, *La chaleur*, traduction G. Mouret, Paris, 1891, p. 1.

(2) B. Brunhes, *La dégradation de l'énergie*, Paris, 1908, p. 8.

(3) Rankine, « On the General Law of the Transformation of Energy », *Philosophical Magazine*, V, 1853, p. 106.

cation à toutes les énergies particulières qu'étudie la Physique. Chercher à les ramener à l'un ou à l'autre des deux types d'énergie mécanique est un problème qui s'identifie, en quelque sorte, avec l'interprétation mécanique des phénomènes physiques. C'est là une question dont il est inutile de souligner l'intérêt, mais qui ne saurait, quand on l'aborde à la manière de Rankine, nous permettre de découvrir la loi de la transformation des formes supérieures de l'énergie en formes inférieures. L'effort de ce physicien peut cependant être considéré comme une tentative d'explication mécanique du second principe de la Thermodynamique, puisqu'il s'est donné pour but de ramener les transformations les plus variées de l'énergie aux relations de deux types d'énergie purement mécanique.

La clef de la distinction entre les formes supérieures et les formes inférieures de l'énergie allait être obtenue par un retour à cette notion si importante de travail, de laquelle celle d'énergie, qui avait cru s'y rattacher étroitement, avait au contraire éloigné le développement de la Thermodynamique. La chaleur, nous le savons, ne doit être assimilée à du travail qu'autant qu'elle peut devenir productrice de travail : « Si tous les corps de la nature possédaient tous une seule et même température, jamais la moindre portion de chaleur ne deviendrait du travail. Ainsi l'on peut faire deux parts de la provision totale de force universelle : l'une est composée de chaleur qui restera inaltérable ; l'autre, à laquelle appartiennent une partie de la chaleur des corps plus chauds, et tout le système des forces chimiques, mécaniques, électriques et magnétiques, est susceptible des métamorphoses les plus variées et contient tout le domaine des actions réciproques de la nature.

« Mais la chaleur des corps plus chauds tend incessamment, par la conductibilité et le rayonnement, à se

communiquer aux corps moins chauds et à établir l'équilibre de température.

« Chaque mouvement des corps terrestres réduit en chaleur, par le choc et le frottement, une partie de la force mécanique ; une partie seulement de cette chaleur peut être employée de nouveau ; il en est de même dans tous les phénomènes chimiques et électriques. Il suit de là que le premier groupe de l'ensemble des forces naturelles, celui qui ne contient que de la chaleur inaltérable, prend sans cesse un nouvel accroissement aux dépens de chaque action naturelle (1). »

Après l'œuvre de Carnot, qui a fondé la Théorie de la chaleur, et celle de Clausius, qui l'a établie sur ses bases actuelles, la séparation des formes supérieures et des formes inférieures de l'énergie, qui aboutit au concept d'*énergie utilisable*, doit être considérée comme la troisième grande étape dans l'évolution de la Thermodynamique.

La distinction qu'il convient de faire entre ces deux formes de l'énergie que sont le travail et la chaleur allait s'imposer par l'étude des faits d'un domaine particulier, celui de la Chimie, et l'application du principe de Carnot à ce domaine nouveau allait y jeter une clarté singulière.

La quantité de chaleur dégagée dans une réaction chimique a longtemps été considérée comme la mesure de l'affinité chimique des corps réagissants et Berthelot a fait de cette idée le principe de la Thermo-chimie, en affirmant que « tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie

(1) Helmholtz, *Exposé élémentaire de la transformation des forces naturelles* (joint au mémoire sur la Conservation de la force), traduction Pérard, Paris, 1869, p. 28.

étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur ». De même, un système mécanique, soumis à certaines forces, se déplace ou se transforme de manière à rendre minimum son énergie potentielle et maximum le travail des forces qui agissent sur lui. La parenté des deux ordres de faits paraît évidente. Mais la chaleur n'est pas la seule forme sous laquelle se manifeste l'énergie qui est mise en jeu dans les réactions chimiques et, de plus, le principe de Carnot nous conduit à faire les plus expresses réserves sur « l'équivalence du travail et de la chaleur. » Voici comment s'exprime Helmholtz à ce sujet : « Les recherches, écrit-il en 1882, que l'on a faites jusqu'ici sur la valeur du travail mis en jeu dans les phénomènes chimiques s'appliquent presque exclusivement aux quantités de chaleur qui sont dégagées ou absorbées dans la formation ou dans la dissociation des combinaisons. Mais à la plupart des transformations chimiques sont liées indissolublement des changements d'état d'agrégation ou de densité des corps ; or nous savons que ces transformations sont capables de fournir ou d'absorber du travail sous deux formes : en premier lieu, sous forme de chaleur ; en second lieu, sous forme de travail mécanique qui peut se transformer intégralement en chaleur ou en un autre travail ; d'après la loi de Carnot, formulée d'une manière plus précise par Clausius, une quantité de chaleur n'est pas, elle, intégralement transformable en travail, mais seulement d'une manière partielle, en faisant passer la chaleur non transformée sur un corps de plus basse température.

« Mais, avons-nous dit, de semblables transformations sont indissolublement liées à la plupart des phénomènes chimiques ; nous voyons donc déjà, par cette

seule considération, qu'en étudiant les phénomènes chimiques, on devra se placer au point de vue du théorème de Carnot, et chercher à laquelle de ces deux formes de travail appartiennent les quantités de travail mises en jeu.

« On sait depuis bien longtemps qu'il existe des réactions chimiques qui commencent d'elles-mêmes, qui continuent sans l'intervention d'aucune énergie étrangère, et qui cependant dégagent du froid. Jusqu'ici, on s'est contenté de regarder la chaleur que peut dégager une combinaison chimique comme la mesure des forces qui la déterminent ; on ne peut alors rendre compte des phénomènes dont il s'agit, qui, dans cette manière de voir, sembleraient se produire à l'encontre des forces d'affinité.

« Il est bien certain, surtout dans les cas où des affinités extrêmement énergiques sont mises en jeu, que le dégagement de chaleur le plus considérable concorde avec les affinités les plus puissantes, forces dont l'existence se traduit par la création et la destruction des combinaisons chimiques. Mais cette concordance n'existe pas toujours. Si nous observons que les forces chimiques peuvent non seulement produire de la chaleur, mais encore d'autres formes d'énergie, et que cette dernière formation n'entraîne pas nécessairement une variation équivalente de température dans les corps qui réagissent, nous pourrons regarder comme certaine et nécessaire, même dans l'étude des phénomènes chimiques, la distinction entre les affinités qui peuvent se transformer en d'autres sortes de travail, et les affinités qui ne peuvent se manifester que sous forme de chaleur.

« Pour abréger, je nommerai ces deux formes d'énergie : *l'énergie libre* et *l'énergie liée*. Nous verrons plus loin que dans un système dont la température est

maintenue uniforme et constante, les réactions qui commencent d'elles-mêmes et continuent sans le secours d'aucun travail externe ne peuvent se produire que dans le sens où l'énergie libre diminue (1). »

Helmholtz a donné l'expression de l'énergie libre dans le cas des transformations qui s'effectuent à température constante. Comme le maximum de travail que peut produire un système soumis à ces transformations correspond aux conditions de la réversibilité, il est légitime de définir la variation de l'énergie libre d'un système qui passe d'un état à un autre, comme le travail maximum que peut produire ce système, c'est-à-dire le travail qui correspond à une transformation réversible conduisant du premier état au second. Il se trouve que ce travail est égal à la différence des valeurs d'une même quantité qui ne dépend que de l'état instantané du système (2).

Cette propriété remarquable, dont nous avons montré l'intérêt, justifie l'introduction du concept nouveau d'énergie libre auquel Maxwell a donné le nom fort répandu aujourd'hui d'*énergie utilisable*. L'énergie utilisable correspond bien à l'idée qu'il est naturel d'attribuer à l'énergie. C'est bien la capacité que possède un système d'accomplir du travail, mais elle ne se con-

(1) Helmholtz, *Sur la thermodynamique des phénomènes chimiques*, traduction P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, Paris, 1886 ; introduction, p. vii-ix.

(2) $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q.$

Comme la transformation est réversible et isotherme,

$$\frac{Q}{T} = S_2 - S_1.$$

$$W = U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1).$$

ou, en posant :

$$\Phi = U - TS.$$

$$W = \Phi_2 - \Phi_1.$$

serve pas dans un système isolé. Ce que des physiciens, comme W. Thomson, appelaient la dissipation de l'énergie, est en réalité *la dissipation de l'énergie utilisable*.

Reprenant les idées introduites dans la Physique par les physiciens anglais W. Thomson, Tait et Maxwell, idées qui « auraient sans doute reçu plus d'extension si l'introduction de l'entropie par Clausius n'avait fait entrer la Thermodynamique dans une voie un peu différente (1) ». Gouy s'est efforcé d'utiliser pour un exposé d'ensemble de cette science, la notion d'énergie utilisable considérée comme « la totalité du travail qu'un système peut produire, étant donnée la température ambiante » (2). La fonction qu'il considère, à l'inverse de celle d'entropie, « a un sens concret, et, en quelque sorte, industriel. Elle répond au problème suivant : un corps est donné, dans un état A déterminé ; les conditions extérieures (pression atmosphérique, pesanteur, température ambiante, etc...) sont connues et constantes. On demande combien de kilogrammètres utilisables dans une machine ce corps peut fournir, au maximum et d'une manière quelconque, en passant à un autre état B déterminé (3) ».

Gouy a montré que ce travail, dont le maximum correspond à une opération réversible, est égal à la variation d'une même fonction et que cette variation ne dépend, comme dans le cas des transformations isothermes envisagées précédemment, que de l'état initial et de l'état final. Mais il est bien évident que cette fonc-

(1) Gouy, « Sur l'énergie utilisable », *Journal de physique*, 2^e série, tome VIII, 1889, p. 504.

(2) *Ibid.*, p. 504.

(3) *Ibid.*, p. 504.

tion ne saurait dépendre uniquement des variables qui définissent l'état du système soumis à la transformation. Elle doit, en outre, dépendre de la température du milieu ambiant qui échange de la chaleur avec le système et, selon que cette température est plus ou moins basse, le travail qu'on pourra recueillir, par exemple, en faisant fonctionner une machine thermique entre l'une des sources de chaleur que possède le système et le milieu environnant, sera plus ou moins grand. Dans l'expression de la variation de l'énergie utilisable de Gouy doit donc entrer la température du milieu ambiant. On voit que la fonction introduite par Gouy, si elle est d'une utilisation très générale, n'est plus, comme l'énergie interne et l'entropie, une fonction du seul état instantané du système auquel elle se rapporte. En revanche, l'énergie libre d'Helmholtz, si elle a l'avantage de ne dépendre que des quantités qui définissent l'état du système à un instant donné, ne concerne que les transformations isothermes et n'a donc pas la généralité de l'énergie utilisable de Gouy.

Cette généralité mérite quelques explications. Le système qui évolue étant en relation avec la seule source constituée par le milieu environnant, cela semble restreindre considérablement la portée de la fonction introduite par Gouy. Puisqu'un fluide ne peut, dans une machine thermique, transformer de la chaleur en travail si l'on ne dispose au moins de deux sources à deux températures différentes, l'énergie utilisable de Gouy ne saurait s'appliquer à ce fluide qui, au cours de ses transformations, échange de la chaleur avec deux sources au moins. Mais on peut englober, dans la définition du système, à la fois le fluide et l'ensemble des corps qui maintiennent la température de la chaudière, c'est-à-dire le foyer, le combustible et l'oxygène qui assure la combustion. Tout cet ensemble n'échange

plus de la chaleur qu'avec le seul milieu ambiant jouant le rôle de condenseur.

D'une manière générale, si le système qui évolue et revient à la fin de l'opération dans un état identique à l'état initial échange de la chaleur avec plusieurs sources à des températures $T_1, T_2, \dots$, on imaginera autant de machines thermiques réversibles qu'il y a de sources différentes, chacune de ces machines correspondant à l'une des sources et fonctionnant entre la température de cette source et celle du milieu ambiant en empruntant de la chaleur à ce milieu et en en cédant à la source qui lui correspond une quantité précisément égale à celle que cette source cède au système. Ainsi, tout l'ensemble formé par ce système, les sources avec lesquelles il échange de la chaleur et les machines imaginaires, se retrouve à la fin de l'opération dans un état identique à l'état initial, après n'avoir échangé de la chaleur qu'avec le milieu ambiant. C'est à cet ensemble que s'applique le concept d'énergie utilisable de Gouy, qu'il convient d'appeler « l'énergie utilisable par rapport à la température T_0 » comme l'a judicieusement fait M. Bruhat (1), pour rappeler que ce concept ne saurait être défini que si la température T_0 du milieu extérieur est bien déterminée.

Nous avons vu que la définition de la variation de l'énergie utilisable, comme celle de la variation d'entropie, dans une transformation conduisant un système d'un état à un autre, suppose qu'il existe une transformation réversible ayant les mêmes états extrêmes. Chaque fois que l'on pourra définir l'une de ces variations, on pourra définir l'autre. Le principe de Carnot est donc susceptible de deux énoncés, comme de deux

(1) Bruhat, *Cours de thermodynamique*, Paris, 1926, p. 180.

modes d'exposition équivalents, mais différents, utilisant, l'un le concept d'entropie, l'autre celui d'énergie utilisable. L'augmentation de l'entropie d'un système isolé ou la diminution de son énergie utilisable, ce sont là deux manières d'exprimer le même principe d'involution. Le concept d'énergie utilisable présente sur la notion d'entropie plusieurs avantages. Celle-ci a d'abord « le défaut de ne pas offrir à l'esprit un sens concret donnant prise aux raisonnements d'ordre physique » (1). De plus, comme « le travail mécanique est l'élément le plus important en Thermodynamique, en ce que les données mécaniques sont plus nombreuses que les données thermiques,... il paraît plus rationnel de ne pas prendre ces données pour base de la fonction destinée à l'expression du principe » (2). Enfin, Gouy, au rang des avantages que présente l'énergie utilisable sur les concepts d'énergie interne et d'entropie, souligne le fait que ceux-ci, qui « n'expriment que l'état absolu du système et non ses relations extérieures, ne peuvent en général indiquer directement le sens des phénomènes et les conditions d'équilibre » (3). Cependant, et Gouy le constate lui-même, si le concept d'énergie utilisable se rapporte au « sens naturel du mot énergie » qui est « la faculté de produire du travail », si « l'énergie n'exprime pas cette faculté, car on ne peut disposer d'un réfrigérant au zéro absolu » (4), l'énergie utilisable ne saurait, en général, remplacer dans les raisonnements l'énergie interne, parce que la définition de celle-ci n'exige pas, comme celles de l'entropie et de l'énergie

(1) Gouy. Sur l'énergie utilisable. *Journal de physique*, 2^e série, t. VIII, 1889, p. 518.

(2) *Ibid.*, p. 517 et 518.

(3) *Ibid.*, p. 518.

(4) *Ibid.*, p. 518.

utilisable, que certaines conditions de réversibilité soient réalisées.

L'histoire du développement de la Thermodynamique, avons-nous dit au début de cette étude, n'est que la série des démarches par lesquelles l'esprit s'est efforcé d'imposer aux faits thermiques le vêtement mécanique. Cela ne s'est pas fait sans difficultés et sans gêne, nous l'avons vu, et le concept d'énergie utilisable nous rappelle, dans une sorte de pléonasme, que ce que nous avons appelé l'énergie n'est pas toujours « utilisable » et que le vêtement d'emprunt a dû subir des retouches avant de s'adapter aux faits nouveaux. Tant qu'on reste dans le domaine de la Mécanique, le travail accompli par un système dans une transformation réversible est égal à la diminution de son énergie interne, puisqu'il n'y a pas de chaleur mise en jeu, et la variation de l'énergie utilisable du système est identique à celle de son énergie interne. En d'autres termes, dans le domaine des faits purement mécaniques, l'énergie est tout entière « utilisable ». Il n'en est plus de même dès qu'interviennent des échanges de chaleur. L'adjectif *utilisable* que nous ajoutons au substantif *énergie* représente, pour nous, la retouche qu'il a fallu faire subir à un concept mécanique pour lui garder sa signification primitive. C'est donc autour du concept d'énergie utilisable que s'effectue la conciliation, si non des deux principes — car ils ne s'opposent pas, nous l'avons dit — mais les deux points de vue auxquels ils se rattachent naturellement.

Les transformations que subit un système isolé sont soumises, d'après Clausius, à deux lois distinctes : *la conservation de son énergie* et *l'augmentation de son entropie*. Le caractère abstrait de cette dernière notion ne permet pas de montrer la signification que prend chacune de ces lois par rapport à l'autre. On voit bien

que *quelque chose* demeure invariable et que *quelque chose* augmente, mais on ne saurait dire laquelle de ces deux lois intéresse le plus notre activité et nos besoins. La hiérarchie qu'il est logique d'établir entre les deux principes est dissimulée par le langage de Clausius. A ce langage, on peut, utilisant la notion d'énergie utilisable, lui substituer celui-ci : *L'énergie d'un système isolé ne varie pas ; son énergie utilisable diminue sans cesse*. Le rapprochement se fait alors plus naturellement entre les notions qui servent à la traduction de l'un et l'autre des principes. Le mot trop évocateur *d'énergie* est ici corrigé par l'adjectif *utilisable*. Le « sens naturel du mot énergie », qui est, pour Gouy et pour tous les physiciens, « la faculté de produire du travail », est reporté sur la notion d'énergie utilisable. « Quiconque, écrit B. Brunhes, aura bien compris la distinction entre l'« énergie » du physicien et, d'autre part, l'« énergie utilisable » ou puissance motrice, sera guéri une fois pour toutes de la dangereuse illusion que propage la formule mensongère : « Rien ne se perd (1). »

Le second principe est donc, pour nous, la loi essentielle, et la hiérarchie, consacrée dans la Science par l'œuvre de Clausius, ne saurait nous dissimuler cette vérité. Le principe de Carnot est *premier*. Celui de l'équivalence n'est que le complément qui nous fait connaître, selon l'interprétation de M. Jean Perrin, le prix des changements particuliers qui intéressent la Théorie de la chaleur. Il répond à une même préoccupation de notre esprit dans les divers domaines de la théorie physique et n'est, en définitive, nous

(1) B. Brunhes, « La diversité de fortune des deux principes de la Thermodynamique », *Scientia*, 1910, n° XIII, p. 30.

l'avons montré, que la forme sous laquelle se laisse saisir la causalité. Si chacune des lois particulières auxquelles se ramène, dans les divers domaines de la Physique, le principe de la conservation de l'énergie, a une signification physique précise, ce principe lui-même, c'est-à-dire l'expression générale de ces lois particulières, est incontestablement une loi de notre esprit. Le principe de Carnot, au contraire, tel qu'il nous apparaît aujourd'hui, est celui par lequel se traduit l'involution ou le devenir naturel. Loin de donner satisfaction à nos habitudes de pensée — la lenteur avec laquelle il a été accueilli dans la Science le montre assez — il nous est *imposé* par les faits. Ce principe est, lui, une grande loi de la Nature.

CHAPITRE IV

L'ENTROPIE, VARIABLE DE POSITION.

SON ANALOGIE AVEC LE VOLUME.

La théorie énergétique de Rankine. Ses tendances générales. — Rôle joué par l'énergie ; l'homogénéité des différentes formes de l'énergie. — L'injustice d'Ostwald à l'égard de Rankine. — La distinction des deux facteurs de l'énergie. — L'analogie du volume et de l'entropie est légitime tant qu'on demeure dans le domaine de la réversibilité. — Critique des arguments invoqués pour poursuivre cette analogie dans le domaine de l'irréversibilité. — Ce qu'est la réversibilité complète exigée par l'analogie précédente. — Le double aspect de la théorie : l'aspect rationnel et l'aspect réel. — Une théorie qui n'aurait d'autre but que de trouver des lois d'invariance aboutirait à la négation de tout changement. — L'Energétique de Rankine utilise une comparaison commode entre deux ordres de faits différents.

C'EST encore le même effort de réduction de la Théorie de la chaleur à la Mécanique qu'on observe dans le développement de l'Energétique de Rankine. Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail est, nous l'avons montré, celle des relations de ces deux grandeurs qui permet leur réduction au concept plus général de l'énergie conservatrice, tandis que le caractère spécifique des faits thermiques s'affirme par le principe de Carnot ou par la loi d'accroissement de l'entropie, énoncée par Clausius pour un système

isolé. L'entropie, semble-t-il, s'oppose à l'énergie comme le second principe s'oppose au premier ou comme le réel résiste à nos tentatives de réduction mécanique. Un des résultats de la théorie énergétique inaugurée par Rankine sera d'incorporer, en quelque sorte, le concept d'entropie dans une théorie générale où les faits thermiques, s'ils ne sont plus identifiés avec les faits mécaniques, viendront se classer dans le cadre tout préparé que leur fournit la science qui étudie ces derniers faits. A quel prix cette unité est-elle réalisée? Comment, encore une fois, le réel se soustrait-il à l'emprise mécanique? C'est ce que nous allons nous efforcer de rechercher.

Le mémoire dans lequel Rankine jette les bases de la théorie énergétique date de 1855 (1). Il est d'une importance capitale dans l'histoire de la théorie physique et ceux des physiciens qui, comme Oswald, Mach et Duhem, ont le plus contribué, à la fin du XIX^e siècle, à définir la méthode de cette théorie, ne sont que les continuateurs du grand mouvement d'idées inauguré par Rankine.

Le caractère essentiel de ce mouvement doit être recherché dans sa partie négative, c'est-à-dire dans une défiance systématique à l'égard de toutes les théories hypothétiques qui s'efforcent d'expliquer les phénomènes par les forces qui s'exercent entre les particules ultimes de la matière ou par les mouvements de celles-ci. Rankine, après Newton, veut renoncer à toute hypothèse et s'efforce d'établir la théorie physique sur les seules données de la perception sensible. L'expérience fournit des relations entre les notions tirées directement

(1) Rankine, « Outlines of the Science of Energetics », *Proceedings of the philosophical Society of Glasgow*, III, 1848-1855, p. 381-399.

de l'observation. La science abstraite doit organiser ces relations en un système en les rattachant, par induction, à quelques principes généraux à partir desquels on pourra, par le raisonnement, retrouver et prévoir les faits d'expérience. La méthode ainsi définie est celle de toute théorie physique, mais, pour Rankine, la théorie ne doit pas être établie sur une constitution hypothétique de la matière, mais sur des principes abstraits tirés des seules données de l'expérience. La Mécanique lui offre, du reste, le modèle de la Science parfaite et c'est sur ce modèle qu'il va s'efforcer d'établir la Physique théorique. En bonne méthode, on ne saurait intégrer la Théorie de la chaleur dans les théories mécaniques sans aller à l'encontre de la méthode même préconisée par Rankine. Les faits de la chaleur sont des faits particuliers et ils n'ont pas leur place dans la Mécanique. Celle-ci doit seulement fournir la méthode et non les principes de la science nouvelle. Ces idées générales, rapidement rappelées, voyons comment Rankine les met en œuvre dans la construction de sa théorie énergétique.

« L'énergie ou capacité d'effectuer des changements, écrit-il, est la caractéristique commune aux différents états de la matière auxquels se rapportent les branches diverses de la Physique (1). » Rankine va faire de l'énergie la notion centrale de sa théorie. Les lois de tous les faits physiques sont, pour lui, comme pour tous ceux qui se réclameront de ses idées, les lois de l'énergie, et la théorie physique ne peut être qu'une théorie énergétique. L'œuvre de Rankine, contemporaine de la magistrale synthèse d'Helmholtz, ne lui est postérieure que de quelques années. Si, entre le mé-

(1) *Ibid.*, p. 385.

moire d'Helmholtz, qui est de 1847, et la fondation de l'Energétique par Rankine, qui date de 1855, se place la réapparition de la doctrine de Carnot et son adaptation par Clausius aux idées nouvelles, cette doctrine n'a pas assez pénétré les esprits pour enlever à la notion d'énergie ce qui lui donne toute sa valeur dans la Théorie de la chaleur : la croyance en une identité ou en un analogisme étroit entre la chaleur et le travail mécanique.

C'est cette analogie que Rankine utilise comme un axiome de sa théorie en affirmant que « toutes les espèces de travail et d'énergie sont homogènes », ce qui signifie, explique-t-il, que « toute espèce d'énergie peut être rendue capable d'accomplir toute espèce de travail » (1). « Les quantités d'énergie sont mesurées par les quantités de travail qu'elles permettent d'accomplir (2) ». Cela suffit à définir l'esprit d'une doctrine qui ne pourra assimiler le travail et la chaleur, et conserver l'idée de l'« homogénéité » des diverses sortes d'énergie, qu'en fermant les yeux sur les caractères qui distinguent les deux grandeurs. C'est par là que l'œuvre de Rankine, si différente qu'elle puisse paraître, dans ses tendances, de celle de ses devanciers, s'apparente directement à elles. Si Rankine rejette, en effet, les explications mécaniques qui ont permis à Helmholtz d'édifier une synthèse générale de tous les faits physiques et ont été le support concret de la notion d'énergie, véritable pont jeté par l'esprit entre deux sciences différentes, il garde tous les avantages de cette liaison pour la constitution d'une théorie unique de tous les faits physiques. « La grande affaire dans la théorie physique,

(1) Rankine, « *Outlines of the Science of Energetics* », *Proceedings of the philosophical Society of Glasgow*, III, 1848-1855, p. 390.

(2) *Ibid.*, p. 389.

remarque fort judicieusement à ce propos M. Abel Rey, ce n'est pas d'être ou non une hypothèse mécaniste, mais d'admettre ou non la possibilité d'une représentation homogène des transformations physiques, ce qui revient à admettre l'unité finale de la physique (1). »

La parenté recherchée par Rankine entre la Mécanique et les diverses branches de la Physique ne s'affirme pas seulement dans l'extension du concept d'énergie qu'il s'efforce de réaliser, mais aussi dans cette classification, que nous avons déjà signalée, de toutes les sortes d'énergies en actuelles et potentielles et dans laquelle il s'efforce de trouver la loi générale de toutes les transformations d'énergie.

Ostwald, qui refuse à Rankine l'honneur d'être le créateur de l'Energétique pour reporter cet honneur sur son compatriote Mayer, reproche au premier les tendances mécanistes trop accusées qu'il manifeste dans la distinction entre les énergies actuelles et potentielles (2). Nous avons dit que cette distinction, si elle se heurte à de grosses difficultés, n'en est pas moins la première tentative dans la recherche d'une adaptation de la notion d'énergie au second principe de la Théorie de la chaleur et le premier essai qui devait conduire au concept d'énergie utilisable. Le reproche d'Ostwald est bien injuste, car Rankine, en cherchant à étendre à tous les faits physiques la notion générale d'énergie ou les notions d'énergie actuelle et d'énergie potentielle, ne manifeste pas des tendances mécanistes plus accusées dans un cas que dans l'autre.

Ce qu'il y a de vraiment original dans l'œuvre de Rankine et ce qui en est resté dans la Science est la

(1) A. Rey, *La théorie de la Physique*, Paris, 1923, p. 41.

(2) Ostwald, *L'énergie*, Paris, 1924, p. 133.

distinction, faite par ce physicien, de deux groupes des variables qui correspondent à chaque état d'un système : pression, volume, température, entropie, etc... Une quantité d'une certaine espèce d'énergie peut se mettre sous la forme d'un produit de deux facteurs auxquels Rankine donne le nom d'accident actif et d'accident passif. Le travail d'une force qui déplace son point d'application dans sa propre direction est, par définition, le produit de la force par le déplacement. Le premier facteur du produit est un accident actif, le second, un accident passif. Le travail d'un fluide dont le volume varie, qu'on calcule par application de la définition du travail d'une force, est égal au produit d'une pression p par la variation de volume dv . Jusqu'ici, nous ne trouvons pas autre chose que ce qui est contenu dans la notion de travail. On conçoit qu'en parvenant à identifier une certaine quantité de chaleur avec le produit de deux facteurs correspondant respectivement à la force et au déplacement de celle-ci, ou à la pression et à la variation du volume d'un fluide, on accuserait l'analogie ou l'« homogénéité » admise par Rankine entre la chaleur et le travail. La pression, comme la force, type de l'accident actif, est telle qu'une valeur notable de cet accident exprime une forte tendance du système à une transformation qui est caractérisée par une variation de l'accident passif correspondant : lorsqu'un fluide possède une pression plus forte que celle que le milieu environnant exerce sur lui, il a une tendance à augmenter de volume et à effectuer ainsi contre ce milieu un certain travail (1). Dans l'ordre des faits thermiques, il est tout indiqué de faire

(1) Helm a pu énoncer de cette manière, en 1887, la loi générale de tous les échanges d'énergie.

jouer le rôle d'accident actif à la variable température : quand un corps a une température plus élevée que celle du milieu qui l'entoure, il tend à céder de la chaleur à ce milieu. Il y a, dans les deux ordres de faits, un parallélisme très net entre la chaleur et le travail, d'une part, et la température et la pression, d'autre part. Il reste à trouver l'accident passif dont la variation jouera le même rôle, dans l'expression d'une quantité de chaleur, que la variation de volume, dans l'expression du travail d'un fluide. Cette quantité ne peut être que le quotient d'une quantité de chaleur par une température. S'il n'existait pas déjà une grandeur capable de jouer ce rôle, on pourrait la créer à cet effet. Cette grandeur, c'est la fonction thermodynamique de Rankine, c'est l'entropie de Clausius. Si l'on désigne par dS la variation d'entropie d'un corps qui cède la quantité de chaleur dQ à la température T , la quantité dQ s'identifie avec le produit $T dS$, de même que le travail dW accompli par un fluide s'identifie avec le produit $p dv$. Des quatre variables p, v, T, S , qui correspondent à un système dans un état donné, on peut faire deux groupes : la pression et la température sont, selon l'appellation de Gibbs, des *variables de tension*, tandis que le volume et l'entropie sont des *variables de position*. On voit par là tout l'intérêt qu'il va y avoir, dans le développement d'une théorie qui admet comme axiome l'homogénéité des diverses espèces d'énergie et, en particulier, de la chaleur et du travail, à poursuivre aussi loin que possible le parallélisme entre l'entropie et le volume. Aussi loin que cette analogie sera permise s'étendra sur la Théorie de la chaleur l'emprise de la Mécanique (1).

(1) Gibbs a poursuivi dans le domaine de la Mécanique chimique la distinction entre les deux facteurs de l'énergie. Quand

Cette emprise se fera grâce à la notion de réversibilité, au moyen de laquelle Carnot avait pu utiliser certains points de vue de la Mécanique et étendre aux machines à feu l'idée de machine parfaite, empruntée à cette science. Le point essentiel de la théorie est, pour nous, l'homogénéité qu'elle suppose entre le travail et la chaleur et l'analogie qu'elle établit entre le volume et l'entropie. C'est autour de cette analogie que vont se rassembler toutes les difficultés posées par le rattachement des deux sciences. De quelque côté qu'on aborde le problème, c'est toujours le concept d'entropie et le principe de Carnot qui s'opposent à ce rattachement.

L'entropie, comme le volume, sont, avons-nous dit, des variables de position. A chacune des variables de cette catégorie se rattache une loi d'invariance. Les variations de volume que nous observons sont telles,

un système chimique homogène voit sa masse varier par suite d'une réaction avec le milieu environnant, l'énergie varie de ce fait et la variable de position est évidemment la masse du système. C'est une quantité analogue au volume et à l'entropie qui sont, elles aussi, proportionnelles à la masse totale du système. Pour poursuivre l'analogisme entre les divers phénomènes mécaniques, thermiques, chimiques, il faut créer une notion nouvelle correspondant à la variable de tension que l'on cherche. Cette quantité, qui est le facteur par lequel il faut multiplier la variation de masse d'un système homogène intéressé par une réaction chimique pour avoir la variation correspondante de son énergie, est la dérivée partielle de l'énergie par rapport à la masse du système, comme la pression et la température sont respectivement égales, en valeur absolue, aux dérivées partielles de l'énergie par rapport au volume et à l'entropie. La variable de tension ainsi introduite est le *potentiel chimique*, quantité qui joue, dans la Mécanique chimique, le rôle d'une force ou d'une pression. Cette méthode, on le voit, loin de rompre avec les traditions mécaniques de la Physique, est une véritable projection, non seulement de la méthode, mais encore des concepts de la Mécanique sur le domaine de la Chimie.

en effet, que toute variation de volume d'un corps est compensée par une variation égale et de signe contraire des corps en contact avec lui. Il en est de même du déplacement du point d'application de deux forces opposées. De même encore, l'entropie se conserve dans les transformations réversibles, comme l'a montré Clausius. Tant qu'on ne quitte pas le domaine de la réversibilité, l'analogisme entre le volume et l'entropie est donc possible, mais la réversibilité n'est, nous l'avons vu, qu'un cas limite, irréalisable, des transformations réelles, qui sont toutes réversibles et auxquelles correspond une augmentation de l'entropie. Il paraît puéril de rappeler que la Physique étudie d'aussi près que possible les faits réels, et que si, pour donner plus d'unité à ses conceptions théoriques, elle suppose d'abord réalisées certaines conditions idéales, elle n'en reste pas à cette approximation, séduisante pour l'esprit, mais insuffisante, en tant que connaissance du réel, et elle cherche à définir l'écart que présentent avec les lois idéales les lois des faits réels. Cependant, certains théoriciens, après Rankine, semblent s'être efforcés de constituer une sorte d'énergétique rationnelle et, qu'ils l'aient voulu ou non, ils ont contribué à donner aux conditions théoriques qui définissent le domaine de validité de leurs lois une importance, qui peut faire oublier, en effet, que la Physique ne doit pas en demeurer à cette étape, si séduisante qu'elle puisse paraître pour l'esprit. Tout l'intérêt philosophique que présente le développement de la théorie physique se concentre dans la seconde étape, qui doit relier la science rationnelle et la science des faits réels. L'analogisme entre le volume et l'entropie et l'homogénéité supposée par Rankine entre les diverses sortes d'énergie sont des conceptions rationnelles, valables seulement dans le domaine idéal de la réversibilité. Dès

qu'on quitte ce domaine pour aborder celui du réel, l'entropie ne se conserve plus et l'analogisme disparaît. Mais, nous l'avons vu, la notion d'énergie, comme le mot même qui la revêt, sont trop évocateurs pour qu'on renonce si vite à la séduisante analogie entre les divers facteurs d'intensité, sans laquelle cette notion perd toute signification *et toute valeur*. L'abandon de cette analogie, en conférant à la chaleur des propriétés qui la distingueraient des autres espèces d'énergie, ferait disparaître l'homogénéité qui est à la base des conceptions de Rankine, enlèverait à l'énergie sa base théorique et réduirait ce concept, comme nous l'avons déjà dit dans le chapitre précédent, au rang d'une notion accessoire.

Voyons donc comment on peut encore chercher à sauver le concept d'énergie et à poursuivre l'analogisme entre l'énergie mécanique et la chaleur ou entre le volume et l'entropie.

Les deux variables de position que sont le volume et l'entropie présentent pour nous une différence fondamentale : tandis que le volume d'un corps peut être déterminé directement, son entropie, au contraire, n'est pas perceptible, et la détermination de cette quantité ne peut se faire qu'indirectement, en utilisant la relation $dQ = TdS$, la variation dS de l'entropie d'un système étant définie par le quotient $\frac{dQ}{T}$. De même, si le volume ne pouvait être déterminé directement, on pourrait ramener la mesure de la variation de volume d'un fluide à celle de sa pression p et du travail dW correspondant à cette variation de volume ; par la relation $dv = \frac{dW}{p}$. Si l'entropie, peut-on légitimement penser, n'est pas directement perceptible comme le volume, cela est peut-être dû à une imperfection de nos sens, et c'est peut-être là que se trouve l'explication de la

différence que nous observons dans les faits réels entre ces deux variables de position.

Si l'entropie, peut-on encore penser, pouvait être mesurée directement, indépendamment de sa définition énergétique, cette mesure permettrait de vérifier une loi d'invariance analogue à toutes celles qui se rapportent aux différentes variables de position. Le fait que l'entropie ne satisfait plus à une pareille loi dès qu'on aborde le domaine de l'irréversibilité n'est pas particulier à l'entropie. Si le volume d'un fluide, par exemple, échappait, comme son entropie, à une perception directe, il faudrait, pour mesurer sa variation, recourir à la définition énergétique : $dv = \frac{dW}{p}$, et déterminer séparément la pression p et le travail dW correspondant, mais la valeur dv ainsi calculée serait, pour les phénomènes irréversibles, inférieure à la valeur vraie, car la pression à laquelle est soumis le fluide de la part du milieu extérieur est toujours inférieure à sa pression propre, et le travail accompli contre ce milieu, travail qui est l'objet de la mesure, est toujours inférieur au travail dépensé par le fluide. Dans le seul cas limite des phénomènes réversibles, il y a égalité entre les deux pressions comme entre les deux travaux. Une mesure indirecte du volume qui utiliserait la définition énergétique de cette grandeur pourrait faire croire que la variation du volume du fluide est inférieure à sa valeur véritable. Donc, tandis que la mesure directe du volume conduit à une loi d'invariance, la mesure énergétique de cette grandeur conduirait à une loi toute différente, loi de diminution du volume pour les phénomènes irréversibles, analogue à celle de l'accroissement de l'entropie. Dans le seul domaine de la réversibilité, il y a accord entre les résultats de la mesure directe et de la mesure énergétique. L'entropie ne se distingue plus

des autres variables de position puisque, dès qu'on a recours à la mesure énergétique de ces variables, on ne peut plus, dans le domaine de l'irréversibilité, vérifier une loi d'invariance. Ces variations ne doivent être, du reste, que des apparences, et elles ne s'observent plus dès qu'on peut recourir à des mesures directes. Une mesure directe de l'entropie, si elle était possible, conduirait à une loi d'invariance. En voilà assez, semble-t-il, pour sauver l'analogisme entre l'entropie et les autres variables de position.

Pour réfuter cette argumentation, il suffit, comme l'a fait M. Michaud (1), de montrer que l'accroissement d'entropie qui accompagne une transformation irréversible n'est pas apparent, mais réel. Pour reprendre un exemple cité par ce physicien, on peut échauffer une certaine masse d'eau de deux façons. On peut d'abord, en utilisant une machine parfaite, céder d'une manière réversible à la masse d'eau de l'entropie prise à un autre corps. L'entropie totale du système intéressé par la transformation demeure constante et, puisqu'il s'agit d'une opération réversible, l'accroissement de l'entropie de la masse d'eau, égale à la diminution de l'entropie de l'autre corps, est bien réelle. On peut encore obtenir le même résultat par une opération irréversible, cette fois, en brassant la masse d'eau au moyen de palettes, comme l'a fait Joule dans ses expériences célèbres sur la mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur. L'état initial et l'état final de l'eau sont les mêmes dans cette transformation irréversible et dans la transformation réversible précédente ; la variation de l'en-

(1) F. Michaud, « La dégradation de l'énergie et le principe de Carnot. » *Revue de Métaphysique et de Morale*, mars-avril 1919, p. 203.

tropie, qui ne dépend que des états extrêmes, a, dans les deux cas, la même valeur. Cette variation est bien réelle dans le deuxième cas, et comme l'entropie n'a été puisée nulle part, sa création ne saurait être attribuée à une apparence. Une mesure directe de l'entropie, analogue à celle que nous pouvons faire des autres variables de position, volume, masse, quantité d'électricité, s'accorderait avec la mesure énergétique pour montrer que, dans les transformations irréversibles, il y a accroissement de l'entropie.

On peut, comme l'a fait encore M. Michaud (1), résumer l'état de la question en envisageant les principes de l'Energétique, soit au point de vue de la réversibilité, soit à celui de l'irréversibilité. Dans les transformations réversibles, il y a analogisme entre les diverses formes de l'énergie comme entre les différentes variables de position. Dans ce domaine théorique, l'énergie calorifique ne se distingue plus des autres énergies et *il n'y a pas dégradation de l'énergie*. Dans les transformations réelles, au contraire, l'analogisme disparaît, et si l'on veut assimiler encore, pour des commodités de langage, la chaleur aux autres formes d'énergie, il faut admettre que c'est là une forme inférieure, dégradée, et que toute production de chaleur constitue une diminution de l'énergie utilisable.

Prévenons tout de suite une objection qu'on pourrait se faire à propos de la réversibilité. Nous avons dit que, même dans une machine thermique parfaite, c'est-à-dire fonctionnant d'une manière réversible, la transformation de chaleur en travail n'était pas complète, ou, ce qui revient au même, que le rendement maximum de la machine, qui correspond à son fonctionnement

(1) *Ibid.*, p. 199.

réversible, était toujours inférieur à l'unité. Cette notion de rendement maximum suffit, semble-t-il, à faire disparaître l'analogisme, même dans le domaine de la réversibilité. Mais la réversibilité envisagée ici n'est pas complète. Si le fonctionnement de la machine est, lui, réversible, il n'en est plus de même de l'opération qui lui fournit de la chaleur, en l'espèce, la combustion du charbon, qui est irréversible et entraîne une création d'entropie. L'analogisme suppose que la réversibilité est complète ou que les transformations se font sans dégradation d'énergie. *Le domaine de la réversibilité peut donc être défini comme celui de l'analogisme entre les diverses formes d'énergie.*

De quelque côté qu'on examine la Théorie de la chaleur, on retrouve toujours deux aspects des mêmes problèmes : d'une part, un aspect rationnel et unitaire auquel se rattache la généralisation du concept d'énergie et l'analogisme poursuivi par Rankine entre la chaleur et l'énergie mécanique et, d'autre part, l'aspect réel, où s'affirme l'irréversibilité des transformations naturelles. Quel intérêt peut-il y avoir à conserver dans la théorie ce double aspect puisque le but de la Physique doit être l'étude des faits réels ? L'idée de réversibilité est, suivant un mot de Duhem que nous avons déjà cité, d'un « caractère étrange et paradoxal », puisque la définition de cette notion revient à la négation même de tout changement ; on peut concevoir des transformations réelles, c'est-à-dire irréversibles, qui soient très près d'être réversibles, si bien que les transformations réversibles constituent un cas limité de transformations réelles. Une transformation réversible peut être considérée comme une succession d'états d'équilibre et l'opérateur qui étudie de pareilles transformations dispose à la fois du sens et de la grandeur du changement. Le caractère de continuité que présentent les transformations réver-

sibles permet l'utilisation des procédés du Calcul différentiel. C'est par comparaison avec ces transformations idéales qu'on pourra mieux étudier les transformations réelles, à la fois irréversibles et discontinues. M. Urbain rappelle fort justement que certains thermodynamiciens, trop préoccupés de construire cette énergétique rationnelle dont nous parlions tout à l'heure, en arrivent à croire que les transformations réversibles, qui « seules les intéressent, étant donné que ce sont les seules qui se prêtent à l'analyse mathématique », sont les seules qui existent (1).

Il n'y a pas d'inconvénient à considérer tout d'abord, dans les faits qu'étudie la Physique, l'aspect idéal qui donne satisfaction aux besoins de notre esprit et se prête le plus aisément à l'étude mathématique, quitte à définir le fait dans toute sa complexité, par rapport à cet aspect idéal. Mais il ne faut pas en rester, disons-le encore, à l'aspect rationnel. « Un des principaux objets de la physique mathématique, a dit Rankine, est de reconnaître, au moyen de l'expérience et de l'observation, quelles sont les quantités ou les fonctions physiques qui se *conservent* (2). » Et il cite, à l'appui de cette affirmation, la masse d'une particule de matière, le moment résultant d'un système soumis à la seule action des forces intérieures, l'énergie totale d'un système isolé ou l'entropie (fonction thermodynamique) d'un corps qui n'échange pas de chaleur avec le milieu environnant. « En définissant des quantités physiques telles que celles-là, ajoute-t-il, il est à peu près impos-

(1) Urbain, *L'énergétique des réactions chimiques*, Paris, 1925, p. 95.

(2) Rankine, « Sur l'expression énergie potentielle et sur la définition des quantités physiques », *Annales de Chimie et de Physique*, 1868, 4^e série, tome XIII, p. 79.

sible, sinon tout à fait, de donner une définition qui n'implique pas la propriété de conservation ; de sorte que, quand on établit le fait de conservation, on paraît faire un cercle vicieux (1). » Rankine, dans son mémoire de 1855, a nettement indiqué que l'énergie était assujettie à se conserver. « Du second axiome [celui qui affirme que toutes les espèces de travail et d'énergie sont homogènes], il découle que tout travail consiste dans le transfert de la transformation de l'énergie seule, car, autrement, la somme totale de l'énergie serait altérée (2). »

On ne saurait, cependant, mettre toutes les lois de la Physique sous la forme de principes de conservation ou ne considérer que les invariants d'un phénomène. De même qu'une balance en équilibre nous renseigne sur l'identité, au point de vue de la masse, du contenu de ses deux plateaux, les égalités par lesquelles nous exprimons que certaines quantités se conservent nous rappellent l'identité, *à un point de vue particulier*, de deux états d'une transformation. Vouloir décrire un phénomène seulement par une série d'égalités revient à affirmer l'identité, *à tous les points de vue*, des deux états du changement ou à nier le changement lui-même. Pour qu'il y ait changement, il faut bien que le réel s'échappe par quelque endroit à ce réseau d'égalités dans lequel nous voulons l'enfermer. Il faut bien qu'une loi, qui ne sera plus une loi d'invariance, s'impose non plus, cette fois, comme un besoin de notre esprit, mais comme une exigence des faits. Cette loi, on le sait, c'est celle qui constitue le principe de Carnot. L'inégalité que le réel nous oblige à ajouter à

(1) Rankine, *op. cit.*, p. 79.

(2) *Outline of the Science of Energetics*, p. 391.

toutes les égalités qui traduisent les principes de conservation est celle qui exprime l'accroissement de l'entropie. On voit bien par là, comme l'a dit M. Mouret, le savant traducteur de Maxwell, que « le second principe de la Thermodynamique est celui qui pénètre le plus profondément dans la nature du sujet » (1), et l'on comprend aussi avec quelle persévérance les énergétistes se sont efforcés de placer ce principe en marge de leurs théories rationnelles en définissant, grâce à la notion de réversibilité, le champ d'application de ces théories. Dans le domaine d'une rigoureuse réversibilité, l'entropie se conserve, certes, et vient prendre place au rang des autres invariants de la Physique, mais alors plus rien ne change dans l'état d'un système, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de transformation du tout. Nous savons, en effet, que la réversibilité rigoureuse exclut tout changement et, par conséquent, toute science des changements.

Concluons donc en disant, comme Maxwell, qu'« on peut faciliter beaucoup l'étude de la Thermodynamique en ayant recours à une comparaison entre les phénomènes mécaniques et thermiques » (2) et acceptons avec reconnaissance le parallélisme indiqué par Rankine entre la chaleur et le travail mécanique, comme entre les variables de position de ces deux sortes d'énergie : l'entropie et le volume. La symétrie rigoureuse ainsi obtenue dans les formules facilite l'intelligence des faits thermiques et, tant qu'on demeure dans le domaine de la réversibilité, l'analogie entre le volume et l'entropie aide à manier cette dernière notion si abstraite. La

(1) Maxwell, *La chaleur*, traduction Mouret, d'après la 8^e édition anglaise, Paris, 1891, p. 199 ; note du traducteur.

(2) *Ibid.*, p. 251.

théorie de Rankine est, à ce point de vue, d'une incontestable valeur, mais ceux qui ont voulu donner trop d'importance à la partie négative de la doctrine énergétique, c'est-à-dire à l'abandon des explications mécaniques, paraissent ne pas s'être aperçus que l'analogisme de Rankine est un mécanisme d'une autre sorte, gardant tous les avantages du mécanisme traditionnel que Carnot et Clausius ont su utiliser avec tant de discernement. Si l'on veut renoncer à toute explication et construire la théorie physique sur les seules données de la sensation, il faut éviter de substituer une identité véritable aux comparaisons commodes introduites par Rankine entre la chaleur et le travail. Il faut, en un mot, éviter de croire plus ou moins confusément à l'existence d'une entité appelée énergie et que nous ne saurions nous représenter qu'en lui attribuant les propriétés de la matière, tant décriée par certains énergétistes.

CHAPITRE V

L'ENTROPIE, POTENTIEL THERMODYNAMIQUE.

Le couronnement de la Thermodynamique. Caractères de cette science dans cette dernière époque. — L'intégration de la Mécanique chimique dans la science générale constituée par Gibbs. — La notion de potentiel thermodynamique. — Les tentatives de Rankine et de Berthelot. — L'utilisation de l'entropie comme potentiel thermodynamique. Ses difficultés. — Les fonctions caractéristiques de Massieu. — L'utilisation de ces fonctions par Gibbs comme potentiels thermodynamiques. — La loi générale de l'équilibre. — L'unité réalisée, œuvre de l'esprit.

LE grand mérite de Rankine a été de chercher à constituer une théorie générale des faits physiques. Quand, après une période d'arrêt qui s'étend de 1855 à 1869, date de la publication du mémoire de Massieu *sur les fonctions caractéristiques*, la Thermodynamique connaîtra un nouvel essor, Gibbs, reprenant le vaste projet de Rankine, annexera à la théorie générale le domaine nouveau de la Mécanique chimique, consacrant ainsi le rapprochement préparé par les recherches expérimentales de Sainte-Claire-Deville. Les travaux théoriques de Gibbs, qui comptent parmi les plus beaux de la Thermodynamique, constituent l'œuvre la plus considérable de cette période féconde qui commence en 1869 et à laquelle appartiennent d'autres tra-

vaux importants, au premier rang desquels il faut citer encore ceux de Helmholtz sur l'énergie libre (1882), de Duhem, sur le potentiel thermodynamique (1886), et de Gouy, sur l'énergie utilisable (1889). Durant cette période, la Thermodynamique, réalisant l'idéal théorique de Rankine, se libère peu à peu de l'étreinte trop étroite de la Mécanique. Certes, il subsiste toujours dans la Science, avec le concept d'énergie, les marques de cette subordination ou de ce rattachement rigoureux à la Mécanique, conçu de manières différentes par Helmholtz et par Rankine, mais la notion d'énergie s'étiole peu à peu dans l'atmosphère nouvelle. La prééminence passe progressivement, comme il convient, du premier au second principe et du concept d'énergie à celui d'énergie utilisable. Nous avons décrit cet aspect de l'histoire de la Thermodynamique après Clausius. A ce point de vue, l'œuvre d'Helmholtz, de Gouy, et, par certains côtés, celle de Gibbs, apparaissent comme le développement naturel d'une action qu'on peut résumer en disant qu'elle est l'histoire des vicissitudes et du triomphe des idées de Carnot. C'est là l'action principale, celle qui peut le plus intéresser l'historien de la Science et le philosophe ; mais au fur et à mesure que la Thermodynamique se développe, des besoins nouveaux apparaissent, soit dans la théorie elle-même, soit dans les applications pratiques de celle-ci aux domaines divers auxquels elle s'étend. Alors que se multiplient, pour ces besoins, les notions et les concepts nouveaux, le lien avec la Mécanique s'affaiblit de plus en plus. Celle-ci est intégrée dans la science plus générale qui se développe et ne fournit plus à cette dernière, comme le voulait Rankine, qu'un modèle d'organisation ou de structure. Duhem s'est fait le théoricien autorisé et enthousiaste de ce moment de l'histoire de la Physique. Dans de nombreux écrits, il a défini les tendances et la

méthode de la Physique nouvelle : « La physique, développée selon les idées de Descartes ou de Newton, était dominée par une science plus élevée, la mécanique, dont les lois étaient la règle suprême de ses théories. Si l'explication des phénomènes physiques ne se réduit pas, en dernière analyse, aux notions de matière, de mouvement et de force, la mécanique n'est plus la suprême gardienne des principes généraux de la physique. Devons-nous donc renoncer à constituer une science très haute et très générale qui fournirait à chacune des branches de la physique le moule où se doivent couler ses théories ? Non pas. Mais il faut que cette science plus large que l'ancienne mécanique cesse d'être consacrée à la seule étude du mouvement local, pour embrasser les lois générales de toute transformation des choses matérielles, les lois du *mouvement physique* entendu au sens large d'Aristote ; il faut qu'elle traite non seulement du changement de lieu dans l'espace, mais encore de tout mouvement d'altération, de génération et de corruption. Or cette science n'est plus à créer ; les grandes lignes en sont déjà marquées ; elles ont été tracées par les physiciens de ce siècle qui, en cherchant à réduire la chaleur au mouvement, sont parvenus à condenser les branches les plus diverses de la physique en une science unique qu'ils ont nommée la *Thermodynamique* ; que Rankine, affirmant le premier son rôle nouveau, nommait l'Energétique (1). » La parenté et, pour mieux dire, l'identité des attitudes de Duhem et de Rankine, apparaît nettement dans ces

(1) P. Duhem, « L'évolution des théories physiques du xvi^e siècle à nos jours », *Revue des questions scientifiques* publiée par la Société scientifique de Bruxelles, Louvain, 1896, p. 497-498.

lignes : « Les opinions naguère admises sans conteste, touchant l'objet et la portée des théories physiques, ont été bouleversées ; la Mécanique a cessé d'être l'ultime explication du monde inorganique ; elle n'est plus qu'un chapitre, le plus simple et le plus parfait, d'une discipline générale qui régit toutes les transformations de la matière brute ; ces transformations, d'ailleurs, il ne s'agit plus d'en découvrir la nature et l'essence, mais seulement d'en coordonner les lois au moyen d'un petit nombre de postulats fondamentaux. Le philosophe suit, anxieux, les phases de cette évolution, l'une des plus considérables qu'ait subies la Cosmologie (1). »

Avant Sainte-Claire-Deville, les faits étudiés par le chimiste semblaient avoir des caractères propres, les différenciant nettement des faits étudiés par le physicien. Ces derniers semblaient posséder seuls les caractères de réversibilité et de continuité qui se prêtent à l'utilisation de l'Analyse mathématique. Le volume d'une masse invariable de gaz dont la pression demeure constante augmente ou diminue selon que la température du gaz s'élève ou s'abaisse. L'opérateur, qui dispose à son gré de la température du gaz, dispose, de ce fait, du sens et de la grandeur de la variation du volume. Au contraire, on peut, par un échauffement local d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène, produire la combinaison totale des deux corps, s'ils ont été pris en proportions convenables. Ici, la grandeur de l'effet est hors de proportions avec la cause qui l'a provoqué ; le système formé par le mélange des deux gaz passe brusquement d'un état d'équilibre à un autre très différent et

(1) P. Duhem, *Thermodynamique et Chimie*, Paris, 1902, préface, p. v.

l'opérateur ne dispose plus ni du sens ni de la grandeur du changement. En un mot, tandis que la Physique est une science du continu, la Chimie semble être une science du discontinu. Sainte-Claire-Deville a montré qu'un même système, le mélange d'hydrogène et d'oxygène dont nous venons de parler, se comportait de manières bien différentes selon la température à laquelle on l'observait. Si la transformation du système est bien discontinue à la température ordinaire, il n'en est plus de même à haute température, alors que l'hydrogène et l'oxygène sont en équilibre avec le produit de leur combinaison, la vapeur d'eau. Tandis qu'une élévation de température provoque la décomposition de la vapeur d'eau, un abaissement, au contraire, entraîne la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Le phénomène présente bien, cette fois, les mêmes caractères de réversibilité et de continuité. Inversement, certains phénomènes étudiés par la Mécanique ou la Physique sont, eux aussi, discontinus, comme l'est la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à basse température. Quand une bille repose sur un plan incliné imparfaitement poli, il suffit d'une légère impulsion pour la faire rouler au point le plus bas de ce plan. De même, quand on fait cesser la surfusion d'un liquide ou la sursaturation d'une solution, en apportant dans le liquide ou dans la solution un germe cristallin convenable, la solidification du liquide ou la cristallisation du sel dissous qui se produisent alors sont des phénomènes dont le sens et la grandeur ne dépendent plus de l'opérateur. Le rapprochement des deux sciences, il faut le dire bien haut, a été réalisé au laboratoire avant d'être consacré par la théorie. De même que le développement de la chaleur par le frottement ou la production de travail mécanique dans les machines à feu avaient déjà réalisé la pénétration de la Mécanique et

de la Théorie de la chaleur, l'intégration de la Mécanique chimique dans la science générale amorcée par Rankine et développée par Gibbs a été préparée par Sainte-Claire-Deville.

Un des problèmes les plus importants de cette science générale devait être d'étudier les lois générales des équilibres physiques et chimiques dont la parenté venait d'être démontrée par l'expérience. « Les lois de ces équilibres ne pouvaient être demandées à la mécanique rationnelle ; il s'agissait en effet de problèmes d'un autre ordre que ceux auxquels s'appliquent les méthodes de la mécanique. Ces problèmes, toutefois, présentent de nombreuses analogies avec les problèmes d'équilibre étudiés en statique ; il semblera donc naturel que les physiciens aient employé, pour les résoudre, des procédés analogues à ceux que les mécaniciens ont employés en statique (1). »

Nous allons donc assister à l'éclosion d'une *Statique chimique*, empruntant sa méthode à la Statique des systèmes mécaniques. On comprend qu'un savant comme Duhem, qui a beaucoup contribué, par ses travaux, à la diffusion de la doctrine nouvelle, ait été en même temps l'un des meilleurs historiens de la science qu'avait illustrée Archimède, Galilée, Descartes et Bernouilli.

Un système formé de masses matérielles qui agissent les unes sur les autres est en équilibre quand toute déformation de ce système, permise par les liaisons qui lui sont imposées, s'accompagne d'un accroissement d'énergie potentielle. L'équilibre correspond donc à un minimum de cette quantité. Si le système est constitué

(1) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications...* Paris, 1886, p. 1.

par la Terre et par un corps pesant, la proposition précédente se ramène à cette loi énoncée par Torricelli, à savoir qu'un système pesant est en équilibre stable lorsque son centre de gravité est le plus bas possible. Ajoutons que si l'énergie potentielle d'un système matériel est minimum, l'équilibre, d'après un théorème dû à Lejeune-Dirichlet, est stable. C'est en cherchant à établir des propositions analogues dans le domaine de la Thermodynamique que les physiciens ont pu trouver, dans chaque cas, le critérium pratique de l'équilibre thermodynamique et déterminer la fonction qui doit jouer dans la théorie un rôle analogue à celui de l'énergie potentielle et à laquelle, pour rappeler cette analogie, Duhem a donné le nom de *potentiel thermodynamique*.

Rankine, nous le savons, avait cru trouver la loi générale des transformations de l'énergie, en classant celles-ci en énergies potentielles et actuelles et en affirmant que les premières se transformaient dans les secondes. Il y a là, nous l'avons dit, la première idée d'une distinction entre les diverses parties de l'énergie d'un système, et cette distinction, reprise plus tard par Helmholtz, conduira à la notion féconde d'énergie utilisable. Rankine, en cherchant à utiliser la Mécanique comme un modèle, n'a pas pu se dégager assez de son emprise, que ce soit dans l'« homogénéité » qu'il attribue aux différentes énergies ou dans sa distinction entre les énergies actuelles et potentielles, mais s'il n'a pas pu établir lui-même la théorie qu'il avait entrevue, il faut lui rendre cette justice qu'il a indiqué la route à suivre et qu'il s'y est engagé lui-même. Par là, Rankine est incontestablement le fondateur de l'Energétique.

Dans le domaine particulier de la Chimie, Berthelot, après Rankine, voyant les choses d'un point de vue plus expérimental, pensait, lui aussi, avoir trouvé le

critérium de l'évolution des systèmes chimiques en affirmant que « de deux réactions inverses concevables, dont l'une dégage de la chaleur, tandis que l'autre en absorbe, la première est seule possible ». La quantité de chaleur dégagée dans une réaction est une quantité aisément mesurable, quand elle n'est pas trop faible, et l'on sait avec quel talent, quelle habileté technique et quelle persévérance l'illustre chimiste a rassemblé les données numériques nécessaires à la mise en œuvre de son principe, données qui forment aujourd'hui le fond le plus riche de la Thermochimie. Quand le système de corps qui est le siège de la réaction n'échange pas de travail avec le milieu extérieur, la chaleur dégagée mesure, d'après la définition que Clausius a donnée de la quantité que nous appelons l'énergie interne, la diminution de cette grandeur. Le principe énoncé par Berthelot reviendrait alors à affirmer qu'une réaction n'est possible que si elle s'accompagne d'une diminution de l'énergie interne du système qui en est le siège. L'énergie interne jouerait ici le même rôle que l'énergie potentielle dans les systèmes purement mécaniques.

En fait, si le principe de Berthelot fournit un critérium pratique dans la prévision des transformations chimiques et conduit dans un très grand nombre de cas à des résultats que l'expérience vérifie, il échoue dans l'explication de bien des faits. Berthelot voulait définir son domaine de validité en établissant une distinction entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques, et, d'après lui, le principe n'était valable que pour les derniers. Les travaux de Sainte-Claire-Deville ayant montré l'étroite parenté qui existe dans le mécanisme des deux ordres de faits, la distinction établie par Berthelot paraissait artificielle et il n'était plus possible de considérer le principe énoncé

par ce chimiste autrement que comme une règle pratique, souffrant beaucoup d'exceptions.

L'histoire de la Thermodynamique a bien souvent montré, avec la diversité de fortune des deux principes sur lesquels repose cette science, la vivacité de fausses, mais séduisantes analogies, et la résistance que semblent avoir opposée les esprits à l'adoption et à la compréhension du second principe et de tout ce qui s'y rattache. Vingt ans après que Clausius eut montré que l'entropie d'un système isolé va constamment en augmentant, on en était encore à rechercher un critérium d'évolution et d'équilibre des systèmes thermodynamiques. Cela est dû, pour une grande part, nous le savons, au caractère abstrait, beaucoup trop théorique, de la notion d'entropie. C'est Hortsman qui, le premier, en 1873, montra que cette notion pouvait, dans la Mécanique chimique, jouer un rôle analogue à celui de l'énergie potentielle dans la Mécanique ordinaire. « Clausius, dit Hortsman, a su donner à certaines idées de W. Thomson une forme mathématique, en définissant une grandeur, l'entropie, qui, dans tous les changements de la nature, va toujours en augmentant, et qui, au contraire, par aucune force naturelle connue, ne peut devenir plus petite. Il peut y avoir seulement des phénomènes dans lesquels l'entropie reste constante : tels sont les mouvements stationnaires que nous attribuons aux atomes d'un corps de température constante.

« D'après moi, dans les phénomènes de dissociation, la cause de la limite est la même ; elle se produit quand l'entropie est devenue aussi grande que cela est possible, avec tous les changements qui pourraient survenir. Le problème est donc résolu si l'on sait dans quelles circonstances et de quelle manière l'entropie est modifiée dans les phénomènes dont il s'a-

git (1). » Lord Rayleigh, en 1875, fit une remarque analogue dans une note communiquée à la *Royal Institution*. Pour lui, le sens d'une réaction chimique était défini, non par le signe du phénomène thermique, mais par celui de la variation de l'entropie du système soumis à la réaction. Il est intéressant de remarquer que la loi de l'accroissement de l'entropie, qui s'opposait à une fusion trop étroite de la Mécanique et de la Théorie de la chaleur, sur la base du pur mécanisme d'Helmholtz ou de l'analogisme de Rankine, va maintenant faciliter le rapprochement des deux sciences, conçu, plus largement cette fois, sur une parenté de méthode.

Gibbs, en 1876, fait du même principe le point de départ de ses célèbres recherches. Voici ce qu'il écrit au début du résumé de son grand ouvrage : « L'accroissement général d'entropie qui accompagne tous les changements ayant lieu dans un système naturel isolé suggère naturellement cette conséquence : quand l'entropie a atteint un maximum, le système se trouve en état d'équilibre. Bien que ce principe n'ait nullement échappé à l'attention des physiciens, son importance ne semble pas avoir été suffisamment appréciée. On a fait peu de chose pour développer le principe en le prenant pour fondation de la théorie générale des équilibres thermodynamiques.

« Le principe peut être formulé sous la forme suivante, constituant un critérium de l'équilibre :

« Pour qu'un système isolé soit en équilibre, il est nécessaire et suffisant que, dans toutes les variations possibles de l'état du système qui ne changent pas son

(1) Hortsmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXX, 20 nov. 1873, traduction Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, Paris, 1886, p. III.

énergie, la variation de son entropie soit nulle ou négative (1). »

L'entropie peut donc jouer le rôle de potentiel thermodynamique quand le système intéressé est isolé, et l'équilibre correspond à un maximum de l'entropie. Mais l'isolement du système est rarement réalisé ; à cause de cela, la règle énoncée est, dans bien des cas, d'une application difficile, car si l'ensemble des corps qui sont le siège de la transformation étudiée échange avec le milieu qui les entoure soit du travail, soit de la chaleur, il faut adjoindre à ces corps, dans le calcul de l'entropie, tous ceux dont l'entropie peut varier au cours du phénomène. « Or, l'énumération complète de tous les corps qui doivent être ainsi adjoints au système proposé pour former l'ensemble auquel s'appliquera le principe précédent peut, dans certains cas, présenter des difficultés, prêter à des omissions, et, partant, conduire à des résultats erronés. Il est donc désirable que ce principe soit remplacé par un autre dans lequel l'influence des corps extérieurs au système étudié figure d'une manière plus explicite (2). » La notion d'entropie, qui fournit bien un critérium général de l'équilibre thermodynamique, est donc d'un maniement délicat et, par là, elle ne saurait fournir à l'expérimentateur l'instrument pratique de prévision dont il a besoin.

Si la solution complète du problème qui nous occupe a été donnée par Gibbs, les recherches magistrales de ce savant ont été préparées par celles que Massieu a

(1) *L'équilibre des substances hétérogènes*. Exposé abrégé par Villard Gibbs, traduit et complété de notes explicatives par Georges Matisse. Paris, 1919, p. 1.

(2) P. Duhem, *Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique*, Paris, 1897, t. I, p. 85.

consacrées, dès 1869, à un ordre de questions un peu différent (1).

Massieu montra que toutes les propriétés d'un corps peuvent se déduire de la connaissance d'une fonction des variables qui définissent l'état du corps, fonction qu'il a appelée pour cette raison *caractéristique*. La forme de la fonction dépend des variables indépendantes qui définissent l'état du corps et Massieu la calcula pour un corps dont l'état peut être défini au moyen de deux variables : volume et température ou pression et température (2).

Les fonctions de Massieu permettant de calculer toutes les autres fonctions des mêmes variables, il devient possible de simplifier les équations de la Thermodynamique en n'y faisant figurer que les fonctions caractéristiques ou leurs dérivées. La détermination des fonctions caractéristiques se rattache donc étroitement au problème qui nous occupe, car si l'on en peut déduire toutes les propriétés du corps, elles doivent aussi permettre de définir ses conditions d'équilibre. Il était réservé à Gibbs de montrer l'utilisation qu'on pouvait faire de ces

(1) Quelques extraits du mémoire parurent en 1869 : F. Massieu, « Sur les fonctions caractéristiques ». *C. R. de l'Académie des sciences*, LXIX, p. 858 et 1857-1869.

Le mémoire fut publié entièrement en 1876 : F. Massieu, « Mémoire sur les Fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs », *Mémoires des savants étrangers*, t. XXII, année 1876, et *Journal de physique*, VI, p. 216, 1877.

(2) Si U, p, v, T, S représentent respectivement l'énergie interne, la pression, le volume, la température absolue et l'entropie du corps, les deux fonctions caractéristiques sont :

$$\begin{array}{l} H = TS - U \quad (\text{variables indépendantes } v \text{ et } T) \\ \text{et } H' = TS - U - Apv \quad (\text{— — — } p \text{ et } T). \end{array}$$

A est l'inverse de l'équivalent mécanique de la calorie.

fonctions dans la Mécanique chimique, comme potentiels thermodynamiques (1).

Ce que nous avons déjà dit du travail publié par Helmholtz en 1882 « sur la Thermodynamique des phénomènes chimiques » nous dispense de pénétrer dans les développements très abstraits du travail de Gibbs qui n'intéressent pas directement, du reste, le sujet que nous étudions.

Nous avons dit que le travail extérieur fourni par un système, au cours d'une transformation réelle à température constante, transformation irréversible, comme on sait, est toujours inférieur à la diminution correspondante de l'énergie utilisable, qui est le travail maximum que peut fournir le système dans une transformation ayant les mêmes états extrêmes; ce maximum est réalisé quand la transformation est réversible. Si l'on représente par W_{AB} le travail fourni par le système quand il passe de l'état A à l'état B et par ψ_{AB} l'accroissement (différence entre la valeur finale et la valeur initiale) de l'énergie utilisable, la diminution (différence entre la valeur initiale et la valeur finale) de cette quantité a pour valeur $-\psi_{AB}$; il résulte de ce que nous venons de dire que :

$$W_{AB} < -\psi_{AB}$$

ou que

$$W_{AB} + \psi_{AB} < 0,$$

l'inégalité devenant une égalité dans le cas des transformations réversibles.

(1) J.-W. Gibbs, *Equilibre des systèmes chimiques*, traduit par H. Le Chatelier, Paris, 1899. M. Le Chatelier a traduit le mot *hétérogène*, qui figure dans le titre de l'ouvrage de Gibbs, par le mot *chimique*, parce que le mot *hétérogène* est employé par Gibbs dans le sens de différence d'état chimique, tandis qu'en français, il exprime une différence d'état physique.

Dans le cas où le système qui est le siège de la transformation est isolé mécaniquement, ce qui veut dire qu'il ne peut échanger de travail avec le milieu extérieur (cas d'une transformation s'effectuant en vase clos par exemple), le terme W est nul et le premier membre de l'inégalité précédente se réduit au terme ψ . Dans les transformations qui s'effectuent à température et à volume constants, l'énergie utilisable diminue donc. L'équilibre stable correspond à un minimum de cette quantité. La fonction ψ de Gibbs, identique à la fonction caractéristique H , trouvée par Massieu, en prenant pour variables le volume et la température, peut donc jouer le rôle de potentiel thermodynamique dans les transformations qui s'effectuent à température et à volume constants (1).

Quand la transformation s'accomplit à température et à pressions constantes, le travail W fourni par le système ne dépend, comme la fonction ψ , que de l'état initial et de l'état final de la transformation (2). Il en résulte que le premier membre $W_{AB} + \psi_{AB}$ de l'inégalité précédente, somme des accroissements de deux fonctions qui ne dépendent que de l'état initial et de l'état final, ne dépend lui-même que des états extrêmes. Cette somme, que Gibbs représente par ζ , est donc, comme la fonction ψ , une fonction des seules variables

(1) En réalité, la fonction de Gibbs est :

$$\psi = E(U - TS)$$

On voit que (note de la page 168)

$$\psi = -EH$$

E est l'équivalent mécanique de la calorie.

On a de même, pour la fonction ζ dont nous allons parler :

$$\zeta = -EH'$$

$$(2) \quad W_{AB} = \int p d\nu = p \int_A^B d\nu = p(\nu_B - \nu_A) = [p\nu]_{AB}.$$

qui définissent l'état du système et elle peut jouer le rôle d'un potentiel thermodynamique. La fonction ζ est identique à la fonction caractéristique H' trouvée par Massieu en prenant pour variables indépendantes la pression et la température. Duhem l'a appelée le *potentiel thermodynamique sous pression constante*, l'énergie utilisable étant le *potentiel thermodynamique sous volume constant*.

Comme l'a remarqué Duhem, le cas d'une transformation à pression constante est un cas particulier de transformations plus générales dans lesquelles le travail mis en jeu ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Dans toutes les transformations de cette nature, la quantité $W + \psi$ peut jouer le rôle de potentiel thermodynamique.

Ainsi le critérium très général fourni par le concept d'entropie était remplacé par d'autres critères, mathématiquement équivalents au premier, et correspondant aux nécessités diverses de l'expérimentateur. Encore une fois, les théories trop abstraites qui utilisaient la notion introduite dans la Science par Clausius étaient traduites au moyen de concepts nouveaux, plus intelligibles ou plus maniables.

Le physicien qui est parvenu à trouver une fonction de l'état d'un système, assujettie à toujours varier dans le même sens au cours d'un phénomène donné, en déduit aisément que l'équilibre est réalisé quand cette fonction a atteint une valeur limite. Dans cet état, une très faible variation de l'une des conditions extérieures dont peut dépendre l'évolution du système ou, comme on dit encore, de l'un des facteurs de l'équilibre, ne provoque pas une variation du potentiel thermodynamique et une transformation finie du système à partir de son état d'équilibre. De même, dans un système purement mécanique, l'équilibre est réalisé lorsque, pour tout déplacement compatible avec les liaisons du sys-

tème, le travail correspondant est nul. Le principe général de la Statique, considérée comme la science la plus générale de tous les équilibres, est donc une généralisation du principe fondamental de la Statique des systèmes mécaniques. Les critères de l'équilibre thermodynamique s'appliquent en se simplifiant aux équilibres purement mécaniques ; l'énergie utilisable, par exemple, potentiel thermodynamique à volume constant, se confond, pour les faits de la Mécanique pure, comme nous l'avons déjà vu, avec l'énergie du système.

Le critérium général de l'équilibre thermodynamique, en nous apprenant que l'évolution du système est arrêtée quand le potentiel thermodynamique, dont les variations correspondent à cette évolution, a atteint une valeur limite, rappelle la forme que Torricelli avait donnée au principe de la statique des corps pesants quand il enseignait qu'un corps s'arrête lorsque son centre de gravité, dont le mouvement définit la chute du corps pesant, a atteint son point le plus bas. Ainsi, le principe de l'équilibre se ramène à une constatation banale à laquelle Mach donne la forme suivante : « Il n'arrive rien lorsque rien ne peut arriver (1). » Mais si le principe peut recevoir une forme aussi intuitive, il le doit à la notion de centre de gravité ou à celle de potentiel thermodynamique. « Lorsque l'historien, écrit Duhem, après avoir suivi le développement continu et complexe de la Statique, se retourne pour embrasser d'un coup d'œil le cours entier de cette Science, il ne peut, sans un étonnement profond, comparer l'ampleur de la théorie achevée à l'exiguïté

(1) Mach, *La Mécanique*, Paris, 1904, p. 74.

du germe qui l'a produite. D'une part, en un manuscrit du ^{xiii}^e siècle, il déchiffre quelques lignes d'une écriture gothique presque effacée, elles justifient d'une manière concise la loi d'équilibre du levier droit. D'autre part, il feuillette de vastes traités, composés au ^{xix}^e siècle ; en ces traités, la méthode des déplacements virtuels sert à formuler les lois de l'équilibre aussi bien pour les systèmes purement mécaniques que pour ceux où peuvent se produire des changements d'état physique, des réactions chimiques, des phénomènes électriques ou magnétiques. Quel disparate entre la minuscule démonstration de Jordanus et les importantes doctrines des Lagrange, des Gibbs et des Helmholtz ! Et cependant ces doctrines étaient en puissance dans cette démonstration ; l'histoire nous a permis de suivre pas à pas les efforts par lesquels elles se sont développées à partir de cette humble semence (1). »

La Science nouvelle, ne cherchant pas à pénétrer l'essence même d'un phénomène, mais à « marquer sa place dans la classification logiquement ordonnée et exprimée en langage mathématique que l'on nomme physique théorique » (2), l'admiration de Duhem ne peut aller à la découverte d'une unité ou d'une parenté profonde des phénomènes physiques. Elle s'adresse à l'effort dépensé par l'intelligence humaine pour construire, au cours des siècles, le vaste mouvement de la physique théorique. Cet enthousiasme est bien compréhensible chez un historien qui semble s'être plu à réhabiliter, en quelque sorte, le moyen âge, et à l'in-

(1) Duhem, *Les origines de la Statique*, Paris, 1905, t. II, p. 287.

(2) P. Duhem, « L'évolution des théories physiques du ^{xvii}^e siècle jusqu'à nos jours », *Revue des questions scientifiques* publiée par la Société scientifique de Bruxelles, Louvain, 1896, p. 496.

tégrer dans une évolution scientifique dont il a maintes fois affirmé la continuité (1), surtout quand cet historien est en même temps un des physiciens les plus représentatifs de l'époque à laquelle la Thermodynamique a atteint son plein développement. On ne saurait confondre cet enthousiasme avec l'admiration d'Ostwald, qui voudrait identifier le développement de la Thermodynamique et de la Science en général avec les progrès du concept d'énergie et compare ce concept à un mince ruisseau qui s'est grossi peu à peu, a renversé « les rochers qui lui faisaient obstacle », devenant le « fleuve puissant » qui « se jette maintenant dans l'Océan du savoir humain » (2). Nous qui nous sommes placés, pour contempler le même paysage, sur l'un des principaux obstacles que le fleuve a rencontrés sur son parcours, nous savons bien que l'obstacle, loin d'avoir été renversé, a, au contraire, brisé le cours du fleuve dont il a calmé l'impétueux élan. Pour suivre Ostwald dans ses comparaisons géographiques, il faudrait représenter l'évolution de la Thermodynamique, non par le cours d'un fleuve dont les eaux se rassemblent grâce à la configuration naturelle du pays qu'il traverse, mais par un canal dont la construction, qui est le résultat d'un admirable effort, a nécessité de gigantesques travaux d'art. Encore cette image illustre-t-elle, dans le développement de la Thermodynamique, beaucoup mieux que l'utilisation du concept d'énergie, celle de la notion plus féconde de puissance motrice ou d'énergie utilisable.

(1) Duhem, *Les origines de la Statique*, Paris, 1905, t. I, préface, p. iv, et t. II, p. 289.

(2) Ostwald, *L'énergie*, Paris, 1924, p. ix.

CHAPITRE VI

LE MÉCANISME ET L'ENTROPIE

Justification de la place donnée à cette étude. — Etat des doctrines mécanistes au début du XIX^e siècle. — Rôle de ces doctrines dans le développement de la Théorie de la chaleur. — Les difficultés rencontrées dans cette théorie ; la critique du mécanisme. — Les tentatives d'explication mécanique du second principe ; les systèmes monocycliques d'Helmholtz. — L'explication statistique de l'irréversibilité ; le démon de Maxwell. — La diffusion des gaz. — L'entropie et la probabilité.

BALFOUR STEWART a comparé l'univers matériel à une immense machine physique que l'on peut étudier à deux points de vue différents : les connaissances que nous possédons sur elle se rapportent, soit à « la structure de la machine elle-même », soit à « la méthode qu'elle emploie pour agir » (1). Nous venons de voir comment la Thermodynamique, science de cette méthode, s'est formée peu à peu, indifférente à la structure qu'elle renonçait à connaître. Cette distinction se comprend par le souci qu'ont eu certains physiciens de nettement séparer ce qui était hypothétique dans une théorie de ce qui devait survivre à tous les changements, déjà si nombreux, que philosophes et physiciens avaient apportés à leurs

(1) B. Stewart, *La conservation de l'énergie*, Paris, 1879, préface, p. 1.

idées sur la structure de la matière. Mais les deux points de vue, loin de s'opposer, se complétaient l'un l'autre et se prêtaient un mutuel appui. Ce n'est que dans la dernière période de l'histoire de la Théorie de la chaleur et de la Thermodynamique qu'ils entrent en conflit. C'est dans cette période que le mécanisme traditionnel aborde véritablement, comme l'Energétique, le grand obstacle constitué par le principe de Carnot. C'est à cette période que correspond à la fois le succès de la doctrine inaugurée par Rankine et la crise profonde des théories qui se basent sur une constitution hypothétique de la matière.

Avant de montrer comment cette crise s'apparente à l'histoire de la Théorie de la chaleur, il est indispensable de rappeler les caractères du mécanisme, au moment où débute cette histoire.

Les explications mécaniques des phénomènes physiques, qui ont été tentées avant le xix^e siècle, se rattachent à deux tendances principales qui, après s'être opposées, formeront par leur synthèse la physique théorique de ce siècle. L'une dérive de Descartes et se propose « d'expliquer et représenter comme mouvement tout ce qui succède au mouvement et tout ce qui le précède ». La Théorie de l'Univers doit être, selon Descartes, une géométrie et une cinématique. L'autre tendance, qui est celle de la physique newtonienne, s'efforce de ramener l'explication de tous les changements observables, non seulement aux notions de matière et de mouvement, qui suffisent à la physique cartésienne, mais encore à celle de force. Les idées de Newton fécondent toute la Science du xviii^e siècle. Non seulement en Astronomie, mais encore dans toutes les branches de la Physique, optique, capillarité, chaleur, cohésion des solides, électricité, électromagnétisme et même en Chimie, partout elles connaissent d'éclatants

succès. Poisson peut prévoir que la Science, devenant la *Mécanique physique*, expliquera tous les faits par des actions moléculaires. Laplace, à son tour, rêve de constituer une Physique des phénomènes terrestres sur le type de la Mécanique céleste.

Avec le xix^e siècle commence le déclin de la Physique newtonienne. Celle-ci échoue, en effet, en optique, où la théorie de l'émission est remplacée par celle des ondulations. Elle échoue encore dans la science de la chaleur, où la théorie du calorique, dont Laplace avait fait l'une des branches principales de la Physique newtonienne, est impuissante à expliquer la production de la chaleur par le frottement.

Alors même que les idées de Newton triomphaient partout en Europe, au xviii^e siècle, l'école des Bernouilli cultivait en Suisse la tradition cartésienne. Dans la X^e section de son *Hydrodynamique*, Daniel Bernouilli, précisant les idées de son père Jean I Bernouilli, développe en 1738 les conceptions qui sont aujourd'hui à la base de la Théorie cinétique des gaz. Il se représente les molécules gazeuses comme animées d'un mouvement permanent très rapide. Il explique la pression exercée par le gaz sur les parois du récipient qui le contient par les chocs innombrables de ses particules ; il montre que cette pression est proportionnelle à la force vive moyenne des molécules et rend compte simplement du fait que cette pression diminue, dans le rapport où le volume augmente, conformément à la loi découverte par Boyle et Mariotte. Daniel Bernouilli ne recherche pas, dans son *Hydrodynamique*, quelle peut être la cause du mouvement des molécules gazeuses, mais dans son mémoire sur la nature et les propriétés de l'aimant, dû à une collaboration avec son frère Jean II Bernouilli, et couronné en 1746 par l'Académie des Sciences, il explique, conformément aux prin-

cipes cartésiens, l'agitation confuse des particules par le mouvement d'un fluide subtil.

Ce cartésianisme nouveau manifeste, au début du XIX^e siècle, un avantage marqué sur la Physique newtonienne. Reprenant les idées exprimées par Daniel Bernouilli, Herapath (1821), Waterston (1845), Joule (1848), développent, dans la patrie de Newton, les mêmes idées, et, après eux, Krönig (1856) et Clausius (1857), en Allemagne, apportent d'importantes contributions à la Théorie cinétique de la matière. Clausius établit, dans son premier mémoire (1), la relation qui lie la pression, le volume et la température d'un gaz. Maxwell, que conduisent aux mêmes recherches ses travaux sur le mouvement des anneaux de Saturne, apporte à la théorie nouvelle son adhésion et les ressources de son génie. Clausius et Maxwell développent la Théorie cinétique des gaz et calculent le parcours moyen des molécules entre deux chocs mutuels, leur dimension et leur nombre. Ils expliquent certaines propriétés des gaz et, en particulier, les valeurs remarquables du rapport de leurs chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant, en attribuant aux molécules une dimension petite, mais non nulle, et en admettant qu'il existe, entre les valeurs moyennes de la force vive de translation et de la force vive de rotation, un rapport constant, indépendant de la température.

Mais le nouveau cartésianisme ne peut se suffire et fait appel à la notion de force. De même que Fresnel, après avoir développé son optique en conformité avec les vues du cartésien Huygens, suppose l'éther qui propage les vibrations lumineuses formé de points maté-

(1) « Ueber die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen », *Poggendorf Annalen*, 100, p. 353.

riels soumis à des actions mutuelles, Clausius ne peut approfondir sa Théorie mécanique de la chaleur sans introduire la notion d'un travail intérieur qui implique toujours les mêmes actions moléculaires.

Le mécanisme nouveau, riche des possibilités que lui apportent à la fois les tendances dont nous venons de rappeler les caractères, donne une impulsion nouvelle à la Physique théorique. Nous avons eu l'occasion de montrer le rôle important que les théories mécaniques ont joué dans la découverte du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail et l'aide qu'elles ont fournie à tous les fondateurs de la Thermodynamique, à l'exception, peut-être, de Mayer.

La Théorie cinétique de la matière que développaient Joule, Clausius, Maxwell et, après eux, Boltzmann, Kirchhoff, Lorentz, Van der Wals et lord Rayleigh, était une entreprise audacieuse. Elle devait bientôt rencontrer des difficultés considérables. L'étude de cette théorie, sous la forme qu'elle a prise aujourd'hui, montre que les « nuages », selon l'expression de W. Thomson, dont elle a été obscurcie au xix^e siècle, n'ont été dissipés que de nos jours, par la *Théorie des quanta*, en faisant appel à une dynamique toute différente, dans ses principes, de la dynamique classique. Le magnifique développement de la physique corpusculaire, au début du xx^e siècle, l'extraordinaire richesse de faits, de points de vue nouveaux, et aussi l'abondance des problèmes que l'expérience et la théorie ont posés, nous autorisent à penser que l'ère des difficultés que rencontreront les théories de la matière est loin de connaître sa fin, mais les hardiesses qu'a aujourd'hui la Physique mathématique nous permettent d'espérer que la dialectique parviendra à surmonter toutes les difficultés théoriques au prix des transformations les plus profondes de ce que l'on appellera tou-

jours, sans doute, par habitude, le mécanisme, forme adéquate à son objet du déterminisme scientifique, et au prix, peut-être, comme semblent l'indiquer certains travaux récents, de la reconnaissance d'une limite à ce rigoureux déterminisme.

Cette attitude essentiellement neuve dans la théorie physique, qui lui confère aujourd'hui son originalité, cette aptitude à abandonner tout apriorisme, à rompre, dans le domaine nouveau des théories de la matière, avec les traditions du mécanisme déjà audacieux du xix^e siècle, ne pouvaient être demandées aux physiciens de cette époque. Là où échouait le nouveau cartésianisme de Fresnel, de Joule et de Clausius, enrichi des actions moléculaires de la physique newtonienne, semblait échouer définitivement la physique théorique. « Aussi, peu à peu, écrit Duhem, la confiance des physiciens abandonne-t-elle cette théorie vers laquelle, tout d'abord, elle s'était amoureusement portée (1). » Cette période de découragement apparaîtrait au physicien d'aujourd'hui comme une éclipse de la pensée scientifique si la méfiance à l'égard des théories qui se proposent d'expliquer les phénomènes de la chaleur par des hypothèses fragiles sur la constitution des corps n'avait provoqué le développement de la Thermodynamique, théorie cohérente, construite indépendamment de toute hypothèse, sur un minimum de principes bien établis (2).

(1) P. Duhem, « Les théories de la chaleur », III. « Chaleur et mouvement », *Revue des Deux Mondes*, 15 août 1895, p. 863.

(2) La théorie des électrolytes nous permet d'assister aujourd'hui à un phénomène analogue dans l'histoire des théories physiques. La doctrine d'Arrhénius, suivant laquelle un électrolyte est d'autant plus dissocié, en solution aqueuse, que la solution est plus diluée, rencontre des difficultés dans l'explication de certai-

De toutes les épreuves auxquelles le mécanisme a dû se soumettre dans la seconde moitié du XIX^e siècle, la plus importante est, sans conteste, la série de tentatives qu'il a faites pour expliquer le principe de Carnot et l'irréversibilité des phénomènes réels, exprimée par la loi de l'augmentation de l'entropie. L'entreprise pouvait paraître bien téméraire. Les phénomènes qu'étudie la Dynamique sont, en effet, essentiellement réversibles, et la forme même des équations de Lagrange implique la réversibilité du mouvement. Quand un pendule, écarté de la verticale, effectue une série d'os-

nes propriétés qui se montrent indépendantes de la concentration. Tandis que certains physicochimistes admettent, avec Bjerum, que les électrolytes *fortis*, comme les sels minéraux, sont entièrement dissociés à toute concentration, d'autres savants s'efforcent de développer une théorie des électrolytes qui soit indépendante de toute hypothèse sur la constitution de la solution, c'est-à-dire sur le nombre et l'état des particules qu'elle peut contenir. Il suffit, dans les relations où intervient la concentration d'une espèce d'ion, de remplacer cette grandeur par un coefficient abstrait, appelé par Lewis l'*activité* de l'espèce de particules considérée, et choisi de telle sorte que les lois de la théorie classique, comme celle de Guldberg et Waage, restent applicables. Ces lois sont des données de la théorie, et l'expérience sert à définir le rapport qui existe entre l'activité de l'espèce de particules, qu'on peut regarder comme une concentration fictive, et la valeur qu'aurait la véritable concentration des mêmes particules si la théorie classique était valable, valeur déterminée par des mesures de conductibilité. Cette théorie « thermodynamique » des électrolytes, comme on l'appelle quelquefois, est évidemment une théorie d'attente, qui ne cherche pas à expliquer le fait, mais, selon l'expression de Duhem, à « marquer sa place dans la classification logiquement ordonnée et exprimée en langage mathématique ». Pour le physicien d'aujourd'hui, une pareille théorie ne saurait être le couronnement de la connaissance de cet ordre de faits. Les faits une fois classés, enchaînés les uns aux autres, il reste à les expliquer, et les résultats déjà obtenus dans cette voie font espérer que la théorie des électrolytes sortira rajeunie de la période de difficultés qu'elle a traversée.

cillations, il est possible, en renversant sa vitesse au moment où il franchit sa position d'équilibre, de lui faire effectuer le même mouvement que précédemment, mais dans l'autre sens. Si les planètes tournent toujours dans le même sens autour du soleil, on conçoit qu'elles puissent parcourir leurs orbites en sens inverse, sans que pour cela les lois de leur mouvement fussent modifiées. Par suite, il semble impossible d'expliquer l'irréversibilité que l'on observe dans le passage de la chaleur d'un corps chaud sur un corps froid en faisant appel aux plus ingénieuses combinaisons de mouvements séparément réversibles. Les théories mécaniques de la matière supposent, en effet, ou bien que les particules constitutives de celle-ci exercent les unes sur les autres des forces attractives ou répulsives qui sont fonction de leurs distances mutuelles, ou bien que ces particules, sans influence les unes sur les autres, se déplacent en ligne droite et que les changements dans la direction de leur trajectoire sont dus aux chocs sur les autres particules. Dans les deux cas, qui se ramènent du reste l'un à l'autre, le mouvement de chaque particule est réversible. Il doit donc y avoir incompatibilité entre les lois qui régissent ce mouvement et la loi expérimentale de l'augmentation de l'entropie.

Tandis que dans les théories cinétiques de la matière, le principe de l'équivalence se réduit au théorème des forces vives et justifie le rattachement étroit de la Théorie de la chaleur à la Mécanique, le principe de Carnot paraît être en contradiction avec les lois de celle-ci. Le conflit du mécanisme et de l'expérience a été, pour beaucoup d'esprits, celui des idées de conservation et d'involution qui se rattachent respectivement aux deux principes de la Théorie de la chaleur. La réflexion métaphysique sur la Science a toujours manifesté une très

grande susceptibilité à l'égard de ce qui pouvait atteindre l'idée de permanence, de périodicité et, pour tout dire, d'éternité qui se rattache au principe de la conservation de l'énergie dont le principe de l'équivalence n'est que l'aspect particulier dans le domaine de la Théorie de la chaleur. Si les mêmes préoccupations ne se justifient plus toujours aujourd'hui, comme au temps de Descartes, par le souci de retrouver, dans les lois d'invariance, les marques de la sagesse et de la perfection du Créateur, il demeure, plus ou moins consciemment dans notre esprit, l'idée, que la Science entretient et développe, et par où elle rejoint, selon Eugenio Rignano, le sentiment religieux (1), d'une solidarité étroite avec tout ce qui nous entoure. D'Alembert soulignait déjà, dans son *Tableau de l'esprit humain au milieu du XVIII^e siècle*, que, dans « l'étude de la nature [qui] semble être, par elle-même, froide et tranquille », l'esprit trouve des raisons d'une vive fermentation dans « l'invention et l'usage d'une nouvelle méthode de philosopher, l'espèce d'enthousiasme qui accompagne les découvertes, une certaine élévation d'idées que produit en nous le spectacle de l'Univers » (2). Dans cette passion que la pensée philosophique apporte à l'étude des résultats de la Science, il entre le besoin de lier notre propre cause à celle de l'Univers. Comme l'écrit M. Abel Rey, dans la conclusion d'un livre récent, consacré précisément à l'étude des problèmes philosophiques que posent les principes de la Thermodynamique, « la loi de retour éternel dans l'objet, c'est... la vision extérieure de l'in-

(1) E. Rignano, « La morale de l'harmonie de la vie », *Revue de Métaphysique et de Morale*, janvier-mars 1929, p. 110.

(2) D'Alembert, premier chapitre de *l'Essai sur les éléments de philosophie ou sur les principes des connaissances humaines*, t. 1^{er} des Œuvres complètes, Paris, 1821, p. 122.

tuition intérieure de notre éternité » et il cite, à ce propos, ces mots de Spinoza : *Sentimus et experimur nos æternos esse* (1). Dans cette attitude, l'esprit humain est naturellement porté à lier son sort à celui du mécanisme et à accueillir avec empressement tout ce qui peut diminuer la portée du grand principe d'involution énoncé par Carnot et par Clausius. « Depuis sa découverte, note M. Enriques, on remarque en effet, chez les savants, une répugnance manifeste à accepter ce principe comme une loi absolument générale de la nature. Ce sentiment tient surtout aux conséquences destructives qui semblent en résulter pour la vie universelle de l'Univers. Mais le principe dont il s'agit, établi comme vrai dans le domaine de l'expérience, ne saurait recevoir une extension infinie à l'Univers dans son ensemble. L'infinité du monde et de la matière pourrait donner lieu à des phénomènes où certains corps plus chauds se sépareraient des corps plus froids. C'est ce qui arriverait dans les hypothèses ingénieuses de Svante Arrhénius (2) (3). »

(1) A Rey, *Le retour éternel et la philosophie de la physique*, Paris, 1927, p. 316.

(2) F. Enriques, *Les concepts fondamentaux de la Science*, traduction Rougier, Paris, 1919, p. 214.

(3) Ce que dit M. Enriques peut être dit de l'extension à l'Univers d'un principe quelconque, de celui de la conservation de l'énergie, en particulier. En dehors de toutes les difficultés que pose la définition de l'Univers et en le supposant même fini, il en est une autre dont l'idée nous est suggérée par la Théorie de la relativité. Quand on affirme que l'énergie de l'Univers demeure constante, on veut dire que toute mesure de cette énergie à deux instants quelconques, si elle était possible, conduirait à deux valeurs numériques identiques. Mais la mesure de l'énergie d'un système, comme celle de la distance qui sépare deux points A et B, suppose que les différents éléments qui forment le système, comme les extrémités de la ligne dont on veut mesurer la dis-

Tandis que le conflit entre le mécanisme et le principe de Carnot fournissait à certains penseurs des raisons de douter de la portée générale de cette grande loi d'involution, d'autres s'efforçaient de trouver dans ce conflit la preuve de la faillite du mécanisme, dans ses tentatives d'explication universelle des phénomènes ou, d'un mot qui n'est pas très différent, mais qui en dit plus sur la passion que les esprits apportèrent dans ce conflit, de « la déroute de l'atomisme contemporain » ou de « la démolition du matérialisme scientifique » (1). On n'est pas étonné d'apprendre qu'« un grand nombre de philosophes idéalistes et de théologiens furent attirés par le titre sensationnel et accoururent pour appuyer ce mouvement (2), » dirigé par un physicien (3).

tance, peuvent être envisagés *au même instant*. On rencontre alors toutes les difficultés que pose l'absence d'un procédé de signalisation instantanée qui permettrait de centraliser sans retard les déterminations locales.

(1) La première expression est le titre que le traducteur a donné, dans la *Revue générale des Sciences* du 15 novembre 1895, p. 953, du célèbre article d'Ostwald : « Die Herbenvindung des wissenschaftlichen materialismus » (mot à mot : la mise en déroute du matérialisme scientifique). La seconde est, d'après Arrhénius, le titre de la Conférence faite par le même physicien, la même année, à la réunion des naturalistes allemands de Lubeck.

(2) Arrhénius, *Conférences* sur quelques thèmes choisis de Chimie physique pure et appliquée faites à l'Université de Paris du 6 au 13 mars 1911, Paris, 1912, p. 7.

(3) C'est un des agréments, et l'un des plus réconfortants spectacles que procure l'histoire des sciences, que de constater la synthèse qui s'opère, à chaque époque, entre les points de vue les plus opposés. Tandis qu'il y a quarante ans, la matière et l'énergie s'affrontaient dans un dualisme en apparence irréductible (voir la réponse de M. Brillouin à l'article d'Ostwald mentionné ci-dessus : « Pour la matière », *Revue générale des Sciences*, 1895, p. 1032), les deux notions se rapprochent aujourd'hui dans les théories récentes de la Physique : transformations réciproques de

Voici sous quelle forme imagée, mais discutable, Ostwald présentait l'objection qu'on pouvait faire au mécanisme : « Dans toutes les équations mécaniques, le signe de la variable représentant le temps peut changer : en d'autres termes, les phénomènes de la mécanique rationnelle peuvent suivre le cours du temps ou le remonter. Dans le monde de la mécanique rationnelle, il n'y a ni passé ni avenir, au même sens que dans le nôtre : l'arbre peut redevenir rejeton et graine ; le papillon, chenille ; le vieillard, enfant. Pourquoi ces faits ne se produisent-ils pas dans la réalité ? La théorie mécanique ne l'explique pas, et en vertu même des propriétés des équations, elle ne peut l'expliquer. Le fait que, dans la Nature réelle, les phénomènes ne sont pas réversibles, condamne ainsi sans appel le matérialisme physique (1). »

Un théorème de H. Poincaré permet de donner une forme moins fantaisiste au problème que posait l'adaptation du mécanisme à l'expérience, et c'est sous cette forme que le problème fut souvent posé. L'illustre géomètre avait établi, en effet, que si un système de corps est soumis à des forces analogues aux actions newto-

la matière et de l'énergie régies par un principe qui réunit les anciens principes de conservation relatifs à chacune de ces entités, quantification de l'énergie, analogie des ondes et des corpuscules indiquée par la Mécanique ondulatoire et certains travaux expérimentaux très récents. En même temps que la théorie établit ce qu'on a pu appeler la matérialisation de l'énergie, et qu'il vaudrait mieux nommer la réduction mutuelle des deux entités, elle ramène, dans la science de l'optique, le point de vue de la théorie newtonienne de l'émission, qu'elle rapproche de son ancien adversaire, la théorie des ondulations. La connaissance scientifique se développe comme un prodigieux effort de conciliation et de synthèse.

(1) Ostwald, « La déroute de l'atomisme contemporain ». *Revue générale des Sciences*, 1895, p. 955.

niennes, dépendant de la seule distance, le mouvement de ce système doit être quasi périodique, c'est-à-dire que le système doit se retrouver, après un temps plus ou moins long, dans un état très peu différent d'un des états par lesquels il a déjà passé, la période au bout de laquelle il reprend une configuration antérieure étant d'autant plus longue que le nombre des corps qui composent le système est plus grand. Si donc, conformément aux hypothèses mécanistes, l'Univers (1) est constitué, comme le système solaire, par des particules matérielles qui s'attirent suivant des lois analogues aux lois newtoniennes, l'ensemble de ces particules doit avoir une stabilité comparable à celle du système solaire, et la vie de l'Univers doit être, dans ces vues, une série d'oscillations à période plus ou moins longue (2), c'est-à-dire un véritable « retour éternel » que contredit l'involution proclamée par le principe de Carnot et l'augmentation incessante de l'entropie dans les phénomènes réels.

Couturat, pour défendre le mécanisme, fit remarquer, en particulier, que si le mouvement, conformément au théorème de la phase, demeure périodique tant que le nombre de molécules demeure fini, la période est d'autant plus longue que ce nombre est plus grand et elle devient elle-même infinie en même temps que ce nombre ; la périodicité disparaît alors (3).

Il montra, en outre, que, dans certains cas, exception-

(1) Nous employons ce mot parce qu'il est commode, mais nous faisons toutes réserves sur sa signification.

(2) Cet adjectif n'a du reste de signification que par rapport à l'unité choisie pour mesurer le temps.

(3) Couturat, « De l'évolutionnisme physique et du principe de la conservation de l'énergie », *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1893, p. 571.

nels il est vrai, ou infiniment peu probables, un système mécanique constitué par un nombre fini de corps ne repasse pas toujours nécessairement par le même état ; c'est le cas d'un pendule simple, lancé avec une vitesse telle qu'il s'arrête au point le plus élevé de sa trajectoire circulaire. On peut admettre, dans ce cas, que la période du mouvement est infinie.

Lechalas proposait une autre échappatoire par un élargissement de la conception mécaniste de l'univers. Au lieu d'admettre que la force qui s'exerce entre les particules constitutives d'un corps ne dépend, comme l'attraction newtonienne, que de la seule distance, on peut recourir à une conception plus compliquée, en faisant dépendre cette force à la fois de la distance et de la vitesse relative des particules qui s'attirent (1). Cette complication, fait justement remarquer l'auteur, n'altère pas le caractère philosophique de la théorie (2). Le principe de Carnot ne condamnerait ainsi que la forme particulière du mécanisme restreint qui utilise les actions à forme newtonienne. L'introduction des vitesses dans la loi d'action des particules ruine absolument la réversibilité, car en changeant le signe de toutes les vitesses, c'est-à-dire en renversant, à un instant donné, tous les mouvements, on modifie les actions qui dépendent des puissances impaires de ces vitesses et, avec elles, le mouvement des particules.

Ces discussions montrent que tous les savants n'acceptaient pas aussi facilement que les énergétistes la faillite du mécanisme. De toutes les tentatives, faites antérieurement au développement de la Mécanique sta-

(1) Lechalas, « Sur la réversibilité du monde matériel ». *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1894, p. 191.

(2) *Ibid.*, p. 192.

tistique, pour expliquer l'irréversibilité, la plus intéressante est celle qui fut donnée par Helmholtz. Ce physicien suppose que la réversibilité doit appartenir aux systèmes *complets* et que l'irréversibilité que nous observons autour de nous n'est qu'une apparence, due à la considération de systèmes *incomplets*. Dans l'expérience célèbre du pendule de Foucault, répétée au Panthéon en 1902, on constate que le plan d'oscillation du pendule tourne lentement, toujours dans le même sens, mettant ainsi en évidence la rotation de notre planète. Nous ne saurions modifier le sens de la rotation du pendule, car il faudrait, pour cela, inverser celui de la rotation de la Terre. L'irréversibilité apparente des systèmes mécaniques, que le physicien utilise dans l'explication de la nature, doit s'expliquer de même par l'existence de mouvements *cachés*, dont nous ne pouvons altérer le sens, pas plus que nous ne pouvons agir sur celui de la rotation du globe. « Cette explication est séduisante, a écrit H. Poincaré, mais elle est insuffisante ; elle fait voir pourquoi il n'y a pas de réversibilité *directe* (1), mais on démontre qu'il devrait y avoir quand même réversibilité *indirecte* (2) (3). » Pour reprendre l'objection de Poincaré sous une autre forme, on peut dire que les *systèmes monocycliques* d'Helmholtz nous expliquent pourquoi leurs transformations s'effectuent toujours dans le même sens, mais ils ne nous permettent pas de comprendre pourquoi, à côté de ces systèmes, il n'en existe pas d'autres qui évoluent en sens inverse. Nous voyons bien que

(1) C'est-à-dire possibilité de retour de B en A par le même chemin que celui qui a servi à aller de A en B.

(2) C'est-à-dire possibilité de retour de B en A par un autre chemin que celui qui a servi à aller de A à B.

(3) H. Poincaré, « Le mécanisme et l'expérience », *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1893, p. 534.

l'entropie d'un système isolé doit toujours varier dans le même sens, mais nous ne comprenons pas pourquoi cette variation en sens unique est toujours une augmentation plutôt qu'une diminution.

La solution la plus satisfaisante du difficile problème que posait l'adaptation du mécanisme à l'expérience devait nous être donnée par une théorie toute différente, et ce même conflit, entre le mécanisme et le principe de Carnot, est à l'origine du développement d'une des branches les plus intéressantes de la théorie physique : la Mécanique statistique.

Une comparaison de H. Poincaré fait comprendre tout de suite la nature de l'explication que les théories statistiques vont donner de l'irréversibilité : tandis qu'il est facile de cacher un grain d'orge dans un hectolitre de blé, il est presque impossible de le retrouver, de sorte que l'opération semble irréversible (1). On comprend bien que l'irréversibilité n'est ici qu'une apparence, due à la petitesse et au nombre considérable des grains sur lesquels portent nos investigations. L'irréversibilité des phénomènes naturels ne serait-elle pas due, elle aussi, au nombre et à la petitesse des molécules qui forment tous les corps ? Dans ce cas, elle ne serait qu'une apparence, à notre échelle d'observation, de mouvements isolément réversibles. Maxwell, qui a le plus contribué, avec Boltzmann, aux progrès de la Théorie cinétique des gaz, théorie qui utilise à la fois les résultats de la Dynamique et ceux du Calcul des probabilités, a eu recours à la fiction d'« un être dont les facultés soient assez développées pour qu'il puisse suivre chaque molécule dans sa course » (2). Ce « démon de Maxwell »

(1) H. Poincaré, « Le mécanisme et l'expérience », *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1893, p. 534.

(2) Maxwell, *La chaleur*, traduction Mouret, p. 421.

est capable de faire ce que la grossièreté de nos sens nous interdit d'entreprendre. Tandis que l'expérience montre que deux gaz, mis au contact l'un de l'autre, tendent vers l'équilibre de température et que le principe de Carnot proclame que la transformation inverse est impossible, le « démon de Maxwell » pourra, grâce à la délicatesse de ses moyens, provoquer cette dernière transformation. Supposons en effet que le récipient contenant le gaz en équilibre de température soit divisé en deux compartiments pouvant communiquer par une petite ouverture, du même ordre de grandeur que les dimensions moléculaires. Bien que la vitesse moyennée d'un grand nombre de molécules, prises au hasard, ait sensiblement une même valeur indépendante du choix qu'on peut faire de ces molécules pour la détermination de cette moyenne, toutes les molécules, prises isolément, sont loin d'avoir la même vitesse. Par suite, le démon de Maxwell, placé devant l'ouverture de communication des compartiments, peut, au moyen d'une trappe, ne laisser passer dans un sens que les molécules les plus rapides et, dans l'autre sens, que les molécules les plus lentes. L'énergie cinétique moyenne des molécules et, par conséquent, la température du gaz aura, au bout d'un certain temps, une valeur différente dans les deux compartiments. Le démon de Maxwell est une fiction, certes, et le phénomène qu'il provoque nous apparaît toujours aussi irréalisable, dans le sens que peut prendre cet attribut au point de vue de l'activité humaine, *mais il n'est pas inconcevable*. Le minutieux triage que parvient à réaliser cet être ne peut-il, aussi bien, être l'œuvre du hasard ? Ne se peut-il, par exemple, que pendant un certain temps, les molécules qui franchissent dans un sens l'ouverture de communication des deux récipients aient une vitesse moyenne supérieure à celle des molécules qui franchissent la même

ouverture en sens inverse? C'est là, sans doute, un événement infiniment peu probable, et la probabilité pour que l'équilibre de température subsiste dans les deux récipients équivaut, pour nous, à une certitude, mais, comme l'a écrit M. E. Borel, « cette certitude n'a pas cependant la valeur absolue qu'un philosophe déterministe doit attribuer à son déterminisme : car, si petite que soit la part faite à la liberté dans le monde, il y a un abîme entre un monde où cette part existe et un monde d'où elle est exclue » (1). L'être imaginaire de Maxwell a plus fait, sans doute, contre le déterminisme scientifique que les plus pénétrantes critiques de tous les philosophes.

Il y a donc place dans la théorie physique pour des événements hautement improbables, mais possibles, c'est-à-dire pour des faits en contradiction avec les lois les mieux établies, comme le principe de Carnot, c'est-à-dire, enfin, pour de véritables « miracles ». L'apparition d'une différence de température au sein d'un gaz primitivement en équilibre de température est un de ces miracles. On en peut prévoir beaucoup d'autres. Si la chaleur peut passer, dans certains cas exceptionnels, d'un corps froid sur un corps chaud, il est possible, par exemple, que de l'eau placée sur le feu parvienne à se refroidir et même à se congeler, cédant de la chaleur au foyer (2) (3).

L'étude de la diffusion des gaz va nous permettre de préciser, sur un exemple, l'usage que l'on peut faire des

(1) E. Borel, *Le Hasard*. Paris, 1914, p. 295.

(2) J.-H. Jeans, *Théorie dynamique des gaz*, traduction sur la 3^e édition anglaise par Clerc, Paris, 1925, p. 209).

(3) Boltzmann a pu, grâce à ces idées, exquieser une ingénieuse théorie du monde. Dès qu'on dispose de durées aussi longues que celles qui intéressent la vie de l'Univers, les événements les

théories statistiques dans l'étude d'un phénomène physique. L'état d'un gaz est complètement défini quand on connaît, pour chaque molécule, les valeurs des trois coordonnées qui fixent la position de son centre de gravité et les valeurs des trois composantes de sa vitesse dans le système de référence qui a été choisi. L'hypothèse fondamentale que Boltzmann a placée à la base de la Théorie cinétique des gaz revient à admettre le *chaos moléculaire* ou la complète irrégularité du mouvement des particules. Cette hypothèse affirme que les valeurs des six paramètres qui définissent la position et la vitesse d'une molécule sont indépendantes des valeurs qu'ils ont pour les autres molécules et que toutes les valeurs sont également probables ou, d'un point de vue plus général, et indépendamment des hypothèses sur la constitution de la matière, que les conditions qui définissent les phénomènes élémentaires, en lesquels on peut décomposer le phénomène global, sont identiques. Ils s'agit bien là d'une hypothèse, car on peut concevoir qu'une disposition primitive du mécanisme trouble l'égalité de ces conditions impliquée par le chaos moléculaire (1).

Supposons maintenant qu'un gaz soit réparti dans un récipient formé de deux parties A et B de même volume et communiquant entre elles par une large ouverture. Le gaz est, dans les deux compartiments, à la

plus improbables ont le temps de se produire. L'Univers, après avoir atteint, en quelques-unes de ces régions, l'état de repos que fait prévoir la loi de l'augmentation de son entropie peut, en d'autres régions, se réveiller de son repos et évoluer vers des états moins probables, à partir desquels il repassera de nouveau vers des états de plus en plus probables, conformément aux lois de notre science. Voir Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*, 2^e partie, p. 251.

(1) Enriques, *Les concepts fondamentaux de la science*, Paris, 1919, p. 214.

même température. Admettons, pour préciser notre calcul, que la masse totale du gaz soit égale à deux molécules-grammes. Si N est le nombre d'Avogadro, c'est-à-dire le nombre de petites molécules contenues dans une molécule-gramme, il y a en tout $2N$ molécules dans le récipient. Par suite de leurs rencontres, le mélange devient rapidement homogène. De cette constatation expérimentale résulte que chaque molécule a autant de chances de se trouver dans l'un ou l'autre des compartiments A ou B. Tout se passe comme si, pour chacune d'elles, on tirait à pile ou face pour savoir dans quel compartiment elle doit se trouver (1). Si les molécules ont été numérotées de 1 à $2N$, il y a une chance sur deux pour que la première soit en A. En vertu du *théorème des probabilités composées*, il y a une chance sur 4, (2^2), pour que les molécules 1 et 2 soient en même temps en A, une chance sur 8, (2^3), pour que ce même compartiment contienne en même temps les molécules 1, 2 et 3. En étendant le même raisonnement aux $2N$ molécules, on trouve qu'il y a une chance sur 2^{2N} pour que toutes les molécules se trouvent toutes en A, au même instant. A cause de l'énormité du nombre des molécules ($2N = 12 \cdot 10^{23}$), la probabilité pour que cet événement se produise est d'une petitesse dont nous ne saurions avoir l'idée.

On peut se proposer de rechercher maintenant quelle est la probabilité pour que x molécules quelconques soient placées dans le compartiment A, les $2N - x$ autres se trouvant par conséquent en B. On établirait, sans difficulté, qu'il y a $\frac{2N!}{(2N-x)! x!}$ manières de grouper x molécules prises parmi les $2N$ molécules du réci-

(1) E. Borel, *Le Hasard*, Paris, 1914, p. 161.

pient, toutes ces manières ayant des chances égales de se produire (1). Si l'on remarque que le nombre de ces arrangements est maximum quand $x = N$, on comprend que la répartition la plus probable correspond à un partage égal des molécules entre A et B.

Telle est la théorie cinétique qui nous permet d'expliquer l'irréversibilité d'un fait d'expérience comme la diffusion d'un gaz. Le caractère de cette explication apparaîtra mieux si l'on examine une objection qu'on peut faire aux théories statistiques (objection de Loschmidt). Changeons, à un instant donné, le signe du temps, dans les équations qui définissent le mouvement des molécules ; on renverse, en quelque sorte, le mouvement de chaque molécule, la vitesse prenant une valeur exactement opposée à la valeur primitive : « Tout se passera comme si, le mouvement ayant été cinématographié, on projetait le film à l'envers, en commençant par les positions les plus récentes (2). » D'où il résulte que le gaz repassera, contrairement au principe de Carnot, à des états antérieurs de moins en moins probables. L'objection disparaît quand on approfondit le caractère de l'explication qui vient d'être donnée de la diffusion. Cette explication n'a pas besoin de préciser le mouvement de chaque molécule et les lois qui le régissent. Elle est même compatible avec une liberté complète de ce mouvement, au sens que les métaphysiciens donnent au mot liberté, c'est-à-dire avec une complète indétermination de ce mouvement. La loi statistique est la résultante d'un très grand nombre de phénomènes qui peuvent individuellement échapper à nos prévisions. Le déterminisme des lois statistiques

(1) On rappelle que $x! = 1 \times 2 \times 3 \dots \times (x-1) x$

(2) *Ibid.*, p. 182.

n'est qu'une apparence globale, une loi de grand nombre, d'autant plus rigoureuse que le nombre des phénomènes élémentaires qui composent le phénomène global est plus grand. Ainsi, nous avons des raisons nouvelles de dire, après Buffon, que « ce qu'on appelle vérité physique n'est ... qu'une probabilité, mais une probabilité si grande, qu'elle équivaut à une certitude » (1).

Les théories statistiques vont nous permettre maintenant de donner une signification précise et, cette fois, plus intelligible, de l'entropie. Nous venons de voir qu'un système gazeux isolé évolue, d'une manière irréversible, vers des états de plus en plus probables. Nous savons d'autre part que cette évolution s'accompagne d'une augmentation continuelle de son entropie. On est naturellement amené à rapprocher ces propositions qui ne peuvent être que les expressions différentes d'une même loi, dans le langage de la Thermodynamique et dans celui de la Mécanique statistique. Il en résulte que l'entropie doit être une fonction croissante de la probabilité. La forme de cette fonction résulte de la confrontation des deux propositions suivantes :

1° Quand on réunit deux systèmes, l'entropie S du système ainsi obtenu est égal à la somme des entropies S_1 et S_2 des systèmes partiels :

$$S = S_1 + S_2$$

2° La probabilité W pour qu'un certain état puisse être réalisé dans le système global est égal au produit des probabilités W_1 et W_2 des états correspondants des deux systèmes partiels :

$$W = W_1 \times W_2.$$

(1) Buffon, *Histoire naturelle*. Premier discours. Œuvres complètes, Paris, 1837, p. 27 B.

Équation qu'on peut encore écrire, en utilisant les logarithmes des probabilités :

$$\text{Log } W = \text{Log } W_1 + \text{Log } W_2.$$

Le rapprochement de cette dernière relation et de celle qui définit l'entropie du système total montre que les quantités S et $\text{Log } W$ doivent être proportionnelles :

$$S = h \text{ Log } W.$$

On admet aujourd'hui que cette relation, établie par Boltzmann, est générale. Elle peut être utilisée, soit pour définir la probabilité à partir de l'entropie, dont la Thermodynamique nous fait connaître les variations, soit pour définir l'entropie à partir de la probabilité. L'entropie est donc, en quelque sorte, le degré de désordre des molécules. La loi de l'augmentation d'entropie d'un système isolé est la forme abstraite que la Thermodynamique a donnée à la tendance qu'a le système à évoluer vers un état caractérisé par un désordre complet de ses éléments constitutifs.

Nous ne saurions aller plus loin dans l'étude des théories statistiques sans sortir du cadre que nous avons choisi. Nous renvoyons pour un examen plus approfondi des applications de ces théories à la Physique et de la portée philosophique de leurs lois au livre de M. E. Borel sur *Le Hasard* (chap. vi et x).

On sait quelle fécondité ces théories ont montrée dans le développement de la Physique corpusculaire et quelles belles confirmations expérimentales ont été apportées à la Théorie cinétique des gaz. Le mouvement brownien, vérification directe des hypothèses qui sont à la base de cette théorie, nous a fait pénétrer dans l'intimité d'un monde qui, il y a seulement trente ans, pouvait nous paraître à tout jamais fermé. Les recherches de Gouy et de M. Jean Perrin sur le mouvement

brownien, les déterminations remarquablement concordantes du nombre d'Avogadro, l'existence de *fluctuations* dans l'état d'un système, c'est-à-dire de modifications permanentes autour de l'état moyen le plus probable, sont les preuves les plus évidentes de la réalité des molécules, de leur agitation et de la vérité des théories statistiques (1). L'interprétation statistique du principe de Carnot est plus qu'une vue théorique destinée à faciliter l'accord du mécanisme et de l'expérience et, « pour voir le monde revenir en arrière, comme l'a écrit H. Poincaré, nous n'avons plus besoin de l'œil infiniment subtil du démon de Maxwell, notre microscope nous suffit » (2) (3).

(1) Voir, pour l'étude de toutes ces questions, le livre de M. J. Perrin sur *Les atomes*.

(2) H. Poincaré, *La valeur de la Science*, Paris, 1909, p. 184.

(3) Nous ne saurions faire ici une place aux recherches qui se rapportent à la valeur absolue de l'entropie et qui n'intéressent pas notre étude. Nous avons dit que la Thermodynamique ne permettait de définir que les variations de l'énergie U d'un système et de son entropie S . Les quantités U et S n'étaient donc connues qu'à une constante additive près. Cette indétermination présentait quelque chose de peu satisfaisant pour l'esprit. La théorie de la relativité permet de définir la valeur absolue de l'énergie d'un corps, comme une hypothèse due à Nernst, et souvent appelée improprement : *théorème*, permet de fixer la valeur absolue de l'entropie d'un système condensé (solide ou liquide), au zéro de la température absolue : cette valeur est nulle d'après Nernst. Voir, pour la signification de cette hypothèse : Lamirand et Brunold, *Cours de chimie*, 2^e édition, Paris, 1929. Appendice, p. 546.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les deux principes de la théorie : symétrie et dissymétrie des relations de la chaleur et du travail. — Comment Carnot a conçu la liaison de la Mécanique et de la Théorie de la chaleur ; le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel n'est pas identique à celui de la conservation de l'énergie. — Comment ce rattachement est conçu par l'Energétique, qui se développe en marge des faits réels. — La primauté passe du concept d'énergie à celui d'énergie utilisable, en même temps que s'affaiblissent les liens avec la Mécanique. — La crise intérieure de la Physique à la fin du siècle dernier. — Le réveil du mécanisme ; comment il triomphe de l'obstacle rencontré. — La valeur du principe de Carnot et les transformations du mécanisme. — L'expérience gouverne la Science.

EN étudiant le développement historique de la Théorie de la chaleur, nous nous sommes donné comme but principal de rechercher les difficultés, qui se sont cristallisées autour du concept d'entropie, du rattachement à la Mécanique de la science nouvelle. Pour conclure, il va nous suffire de rapprocher les résultats auxquels nous a conduit l'histoire, dans chacune des directions particulières que nous avons cru pouvoir y distinguer.

Le rattachement de la Théorie de la chaleur à la Mécanique, sous quelque forme qu'il ait été tenté, repose sur une analogie des deux grandeurs travail et chaleur ou sur une symétrie des relations qui les unissent. La connaissance complète de ces relations en a révélé, au contraire, la dissymétrie fondamentale, qui

constitue le grand obstacle à l'entreprise que nous avons étudiée.

La Théorie mécanique de la chaleur, en rapprochant les concepts de travail et de chaleur, n'a fait que consacrer un rapprochement qui était dans les faits. La production de chaleur par le frottement, nettement mise en évidence dans les expériences de Rumford et de Davy, devait conduire, après bien des hésitations, à l'équivalence de la chaleur et du travail et au premier principe de la Thermodynamique. La production de travail à partir de la chaleur dans les machines à feu offrait au physicien l'exemple de la transformation inverse. Le travail et la chaleur pouvaient donc se transformer l'un dans l'autre, et cela suffisait à faire naître l'idée d'une parenté étroite et d'une analogie des deux grandeurs. Cette analogie triompha quand les travaux de Mayer, de Joule, de Colding eurent établi que, dans les transformations de chaleur en travail et de travail en chaleur, et en l'absence de toute autre modification, il y avait un rapport constant entre la quantité de travail produite ou disparue et la quantité de chaleur disparue ou créée. La symétrie du rôle des deux grandeurs dans leurs transformations réciproques apparaissait parfaite, et cela conduisait naturellement à considérer ces grandeurs comme les deux aspects d'une même fortune de l'univers qui intéresse notre activité. De même que dans les faits étudiés par la Dynamique, une dépense de travail s'accompagne de la création de force vive, entièrement utilisable pour la récupération du travail dépensé, de même dans la transformation de travail en chaleur, cette dernière grandeur apparaissait comme une réserve de valeur égale à celle du travail qui l'avait produite. Les théories mécaniques de la matière, en considérant la chaleur comme la force vive des molécules, faisaient de l'équi-

valence de la chaleur et du travail un simple corollaire du théorème des forces vives.

La Mécanique semblait triompher, et Helmholtz, couronnant ce qui paraissait être l'effort de toute une époque de la Physique, généralisait à tous les domaines de cette science les résultats déjà obtenus et édifiait le vaste monument aux lignes simples de la conservation de la « force ». Le règne de « l'énergie » commençait.

A côté de cette œuvre collective, qui est un des événements les plus remarquables de l'histoire de la Science, se place l'effort de Carnot, « dont la pensée suit un chemin entièrement original et solitaire » (1). La production de travail à partir de la chaleur, nous apprend Carnot, s'accompagne toujours du passage de la chaleur d'une température plus élevée à une température plus basse ou d'un retour à l'équilibre de température. Carnot, qui croyait à l'indestructibilité de la chaleur, pouvait voir dans ce retour la cause de la production de travail à partir de la chaleur, et pouvait comparer la chute de température subie par la chaleur dans une machine à feu à la chute de niveau que subit l'eau dans une machine hydraulique. Cet aspect particulier des relations de la chaleur et du travail ne devait être rapproché par Clausius de l'autre aspect, exprimé par le principe de l'équivalence, qu'après le succès du grand mouvement d'idées couronné par Helmholtz.

Tandis donc qu'en l'absence de toute autre modification, il est possible, à partir d'une certaine quantité de travail W , de produire une quantité bien déterminée de chaleur Q , il n'est plus possible, à partir de cette chaleur, de récupérer le travail dépensé. Quand la quantité de chaleur Q se transforme en travail, elle en pro-

(1) Mach, *La Mécanique*, Paris, 1904, p. 471.

duit bien une quantité W , comme l'affirme le principe de l'équivalence, *mais cette transformation n'est possible que si une autre quantité déterminée de chaleur Q' passe d'une température t_1 à une température plus basse t_2 .* Pour produire le travail W , ce n'est plus de la chaleur Q qu'il faut disposer, mais de la quantité $Q + Q'$ de la même grandeur. Si l'on cherche à récupérer le travail W à partir de la seule chaleur Q qu'il a produite, il faut sacrifier une partie de celle-ci, qui subira une chute de température, tandis que le reste seulement, qui est toujours une faible fraction de Q , se transformera en travail. La chaleur n'est donc pas « équivalente » au travail. Toute transformation de travail en chaleur, désavantageuse pour nous, diminue nos richesses ou nos capacités de travail. Le point de vue de Carnot nous oblige à renoncer à l'idée de la conservation de cette richesse. La chaleur est un déchet, voilà la vérité. Ce déchet peut être, pour une faible part, il est vrai, utilisable ; il n'en constitue pas moins un déchet, et la conservation de l'énergie nous apparaît comme une trompeuse promesse. Certes, on peut penser que la chaleur n'est un déchet que parce que nous ne savons pas l'utiliser complètement ; certes, il est possible encore de définir les conditions idéales dans lesquelles la chaleur est entièrement convertible en travail ; ce qui nous intéresse ici, ce n'est pas de savoir comment on peut échapper aux conséquences du principe de Carnot, mais seulement d'observer comment la Mécanique, construite sur le concept utilitaire de travail, et conduisant à la conservation des capacités de travail, a pu être utilisée dans le développement d'une science dont la loi essentielle est celle de l'épuisement de ces capacités.

Carnot ne pouvait évidemment, dans cette utilisation, songer à établir un rapprochement étroit entre la

chaleur et le travail, puisque ces deux grandeurs se présentaient pour lui avec des caractères tout différents. Ignorant, en 1824, ce que nous appelons leur équivalence, il ignorait l'aspect sous lequel ces deux grandeurs sont analogues, et il ne pouvait concevoir le rattachement de la Théorie de la chaleur à la Mécanique comme l'ont conçu après lui Helmholtz ou Rankine. La Mécanique ne pouvait guère lui fournir qu'une méthode de recherche et d'exposition. Il lui emprunte cependant le principe sur lequel il édifie sa théorie : l'impossibilité du mouvement perpétuel, dont il fait un axiome général de la Science. Ce principe, qui sera utilisé par Helmholtz dans son mémoire *Sur la conservation de la force*, peut paraître identique au principe de la conservation de l'énergie, généralisation de la grande loi de la Dynamique découverte par Leibniz. Si l'énergie, considérée comme la capacité totale que possède un système d'effectuer du travail, se conserve, cela ne signifie-t-il pas qu'une quantité déterminée de travail ne saurait être produite qu'aux dépens d'une quantité correspondante d'énergie, c'est-à-dire compensée par une diminution équivalente des capacités de travail du système, ou, selon l'heureuse expression de Carnot, de la puissance motrice de ce système ? N'en résulte-t-il pas que le mouvement perpétuel, entendu comme l'impossibilité de créer du travail à partir de rien, est impossible ? Certes, mais si l'impossibilité de réaliser le perpétuel moteur peut être déduite du principe de la conservation de l'énergie, on ne saurait inversement déduire ce dernier principe du premier. Conservation de l'énergie, au sens que tous les fondateurs de la Thermodynamique ont donné au mot énergie, signifie bien impossibilité de créer du travail à partir de rien, impossibilité, par conséquent, d'accroître l'énergie, *mais aussi impossibilité de perdre cette énergie*. Nier la possibilité du perpé-

tuel moteur revient à nier les possibilités de création gratuite de l'énergie, sans nier celles de l'épuisement de cette réserve de travail. Pour les phénomènes réversibles seulement, les deux principes sont équivalents et conduisent aux mêmes conséquences, car le domaine de la réversibilité est celui dans lequel il n'y a pas dégradation de l'énergie, au sens que les physiciens donnent aujourd'hui à ce mot, c'est-à-dire qu'il n'y a pas diminution de la puissance motrice. Au reste, une des conséquences de la théorie de Carnot est, nous l'avons montré en étudiant cette théorie, l'épuisement progressif de nos ressources, considérées comme des possibilités de travail, et il eût été impossible de déduire cet épuisement d'un axiome qui l'aurait nié. L'impossibilité du mouvement perpétuel est donc un postulat distinct de la conservation de l'énergie, et la manière dont Carnot a conçu le rattachement à la Mécanique de la Théorie de la chaleur est toute différente de celle qu'adoptent les énergétistes, en cherchant à placer toute la Physique, comme la Mécanique, sous l'égide du grand principe de la conservation de l'énergie. Carnot, en empruntant à la Mécanique sa méthode plus que ses principes, a réalisé le type idéal de la théorie physique, selon Rankine.

Après que Clausius eut rapproché dans la Théorie de la chaleur le point de vue de Carnot de celui de Mayer et de Joule, la dissymétrie qu'apportait le point de vue nouveau dans les relations de la chaleur et du travail devait inévitablement ruiner l'étroite analogie de ces deux grandeurs, qui avait fait la fortune du concept d'énergie, et ruiner, par conséquent, ce concept lui-même. Le principe de Carnot, en détruisant cette analogie, faisait disparaître le lien étroit des deux sciences, mais ce résultat ne devait être obtenu qu'après une longue période de tâtonnements et de contradictions.

Ceux des physiciens qui, fidèles aux traditions de deux siècles de Science, cherchaient à expliquer les phénomènes de la chaleur par le mouvement des particules constitutives de la matière, se trouvaient placés devant un problème théorique d'une grande difficulté. S'il était facile de déduire l'équivalence de la chaleur et du travail du théorème des forces vives, on ne savait comment expliquer la non-réversibilité intégrale de la transformation de chaleur en travail. La difficulté de ce problème, exploitée par les ennemis du mécanisme traditionnel, fut l'un des principaux facteurs du succès de la doctrine énergétique. Si les théories hypothétiques sur la constitution de la matière se trouvaient impuissantes pour expliquer l'une des lois les plus importantes des transformations que la Physique étudie, n'était-ce pas la preuve de la stérilité et de l'inutilité de ces théories? La doctrine énergétique, qui renonçait à toute hypothèse, ne se souciait pas de ce problème, mais elle ne renonçait pas cependant à constituer une théorie générale de tous les changements et à rapprocher dans une même synthèse la Mécanique et la Théorie de la chaleur. Si elle rejetait les hypothèses du mécanisme, elle en gardait du moins l'analogie fondamentale entre le travail et la chaleur ou l'«homogénéité» de ces deux grandeurs, analogie que ces hypothèses concrétisaient et vivifiaient. Cette analogie, elle ne pouvait évidemment la poursuivre qu'en niant le caractère particulier de la «forme chaleur» de l'énergie, et en se plaçant dans le domaine idéal où cette analogie était possible, celui des phénomènes réversibles. L'Énergétique n'abordait pas l'obstacle, elle le tournait; elle ne cherchait pas à expliquer l'accroissement de l'entropie dans les transformations réelles, mais à définir les conditions dans lesquelles l'entropie ne variait pas. En marge de la Science des faits réels, elle formait une Science ration-

nelle, idéale, une Science paradoxale, qui suppose des conditions telles que si elles sont réalisées, tout changement devient impossible. L'étude des transformations réversibles et de leurs lois n'était pas inutile, parce que, dans bien des problèmes, les états d'équilibre par lesquels débute et s'achève une transformation importante seuls, et qu'il est indifférent de supposer que le passage de l'un à l'autre a été effectué par voie réversible ou irréversible. Mais cette Science rationnelle ne pénétrait pas dans la nature du fait, elle n'expliquait rien et renonçait, du reste, à expliquer. Elle permettait seulement de relier les faits les uns aux autres au moyen de relations mathématiques utilisant des concepts abstraits.

Le principe de Carnot, en imprégnant peu à peu la Théorie de la chaleur, a contribué à définir les limites précises de cette Science rationnelle, limites au delà desquelles il n'est plus possible d'admettre l'« homogénéité » de la chaleur et du travail ou l'analogie, si longtemps poursuivie, même encore de nos jours, entre l'entropie d'un système et son volume. Pour servir à l'expression du second principe de la Thermodynamique, l'énergie devait cesser d'être considérée comme la mesure des capacités de travail d'un système, c'est-à-dire comme sa puissance motrice. Elle devait perdre la primauté que lui avaient conférée les besoins de notre activité matérielle et le développement de la Mécanique, tout imprégné de ces mêmes besoins. Si la notion d'énergie était maintenue dans la Science, elle se scindait. L'*énergie utilisable*, qui correspond aujourd'hui à ce que devait être l'énergie de Rankine, devenait la notion la plus importante de la Thermodynamique, et l'énergie utilisable d'un système isolé, c'est-à-dire sa puissance motrice, se dissipait, comme le voulait la doctrine de Carnot, et contrairement à ce que pouvait faire espérer

la relation qui exprime ce que nous appelons, encore aujourd'hui, l'«équivalence» de la chaleur et du travail. Equivalence, conservation de l'énergie, vieux mots trompeurs, qui sont restés dans la Science comme les témoins de nos espérances déçues !

Au fur et à mesure que se relâchait le lien de la Mécanique et de la Théorie de la chaleur, se constituait la véritable Science abstraite et générale, rêvée par Rankine, dont les travaux de Gibbs, de Duhem et de Gouy sont les plus belles parures. Ce n'est même plus, à bien réfléchir, un modèle que la Mécanique fournissait à la Thermodynamique. Celle-ci se formait sans autre ressemblance avec la science de l'équilibre et du mouvement que dans l'utilisation du langage mathématique, expression du déterminisme quantitatif qui est le fond de toute connaissance scientifique. La Thermodynamique se formait sur le type de toute science possible, partant sur celui de la Mécanique déjà formée.

L'éclipse du mécanisme traditionnel, les manifestations enthousiastes des apôtres de la doctrine énergétique, la répercussion que cette crise intérieure de la Physique eut dans le monde des philosophes, et même dans le grand public, pouvait bien faire croire à l'avènement d'une ère nouvelle pour la Physique théorique. La Science renonçait à pénétrer l'essence des choses et se bornait à les classer. C'était bien là sa «faillite», proclamée par les savants eux-mêmes, et l'on comprend quel parti l'on pouvait retirer de ce renoncement. L'Énergétique, en sonnant le glas du mécanisme, faisait naître d'immenses espoirs dans le camp de ceux qui regardaient la Science et les hardiesses de son développement avec une curiosité mêlée d'inquiétude. L'extraordinaire prolifération des doctrines qui, à la fin du ^{xix}^e siècle, s'entendaient, sur des modes divers, pour critiquer la méthode des sciences, semble bien due à cette

crise de la Physique théorique. Si l'on songe que sans l'éclipse accidentellement subie par l'œuvre de Carnot durant un quart de siècle, la notion d'énergie et l'Energétique n'eussent jamais pu prétendre à la place qu'elles ont un moment occupée dans la Science, à l'autorité dont elles furent entourées, on comprend l'importance que peut avoir, dans le mouvement des idées, une circonstance historique en apparence secondaire.

Mais il n'est pas dans la nature de l'esprit scientifique de renoncer, et Duhem, qui s'est plu souvent à montrer la continuité de l'effort humain, devait le vérifier, cette fois, contre lui-même. Le mouvement énergétique n'avait pas gagné à sa doctrine tous les physiciens, et beaucoup d'entre eux, et des plus grands, cultivaient une tradition qui devait féconder tout le développement de la Physique contemporaine. Le mécanisme sommeillait, il n'était pas mort, et, après bien des hésitations, des tentatives infructueuses, il parvenait à franchir l'obstacle qu'il rencontrait dans la Théorie de la chaleur. L'Energétique avait échoué dans cette tentative parce que, tout en conservant l'analogie fondamentale du travail et de la chaleur, elle l'avait dépouillée de son support concret, de tous les éléments hypothétiques, étrangers à l'expérience, certes, arbitraires aussi et indéterminés, mais qui, en raison de ces caractères, pouvaient être modifiés et conféraient aux théories mécaniques une souplesse, une plasticité que ne pouvait avoir la sèche « homogénéité », admise par Rankine entre les diverses espèces d'énergie, et qu'on ne pouvait qu'accepter ou rejeter. Le mécanisme hypothétique, riche de son arbitraire, de ses imperfections, — il vaudrait mieux dire : de ses curiosités et de ses aspirations — portant en lui l'inachevé, condition de tout progrès dans les sciences, avait donc raison de l'obstacle que l'Energétique n'avait pu aborder. La chaleur pouvait bien

être identifiée avec l'énergie cinétique des molécules, comme le pensaient les fondateurs de la théorie, mais cette énergie avait le caractère particulier d'être *désordonnée*, par conséquent d'être moins utilisable pour nous que le travail qui avait pu lui donner naissance. L'entropie, selon Boltzmann, définissait ce degré de désordre, et la loi, énoncée par Clausius, de l'accroissement de l'entropie d'un système isolé, exprimait la tendance de ce système à évoluer vers des états de plus en plus probables, caractérisés par un désordre de plus en plus complet. Le second principe de la Thermodynamique apparaissait comme une loi statistique ou comme l'aspect, à notre échelle d'observation, des phénomènes complexes qui s'effectuent au sein de la matière. Le mécanisme semblait sortir victorieux de cette épreuve, mais il ne l'était qu'à la condition d'abandonner l'explication purement mécanique du principe de Carnot pour l'explication statistique. Ce qui triomphait en réalité, c'était l'esprit du mécanisme, c'est-à-dire la confiance en une Physique moléculaire qui expliquerait vraiment les apparences que nous observons. La lutte dont le mécanisme devait sortir victorieux, c'était celle de la Science complète contre le crédit mesuré que lui accordait l'esprit énergétique, celle aussi de la clarté et de l'évidence contre d'obscures idéologies. Le triomphe du mécanisme, c'était, en définitive, celui de l'esprit de libre recherche et de la raison. Le principe de Carnot n'était pas tourné cette fois, il était expliqué par le mécanisme statistique. Son domaine de validité se trouvait nettement circonscrit, mais sa valeur en tant que loi du réel n'était nullement diminuée. Carnot n'avait utilisé son principe que dans l'étude des machines à feu et dans la théorie des gaz et des vapeurs. La conclusion qu'il avait donnée à son mémoire, et que nous avons citée en étudiant celui-ci, la pondération et

la mesure qu'il avait apportées dans la juste appréciation de la valeur de sa théorie, le souci de probité dont il avait fait preuve en confrontant ses déductions avec la complexité de la question particulière qu'il étudiait, suffisent à nous assurer que Carnot n'eût jamais eu, comme Clausius, l'audace de penser qu'une loi, féconde et vraie dans l'étude des phénomènes qui intéressent notre activité, était encore valable quand on se plaçait à une échelle toute différente, que ce soit à celle de l'Univers ou à celle des molécules. Carnot avait fait preuve d'une autre audace en utilisant, pour l'étude de faits nouveaux, un principe qui n'était admis que dans le domaine particulier des faits mécaniques et dont quelques-uns de ses contemporains pouvaient contester la validité hors de ce domaine, mais l'audace de Carnot ne franchissait pas les limites de la Science, c'est-à-dire celles de l'expérience. Les progrès du mécanisme n'ont pas ruiné le principe de Carnot ou seulement diminué sa valeur, comme on le dit souvent. Cela ne se comprendrait que si ce principe avait prétendu à une portée générale et absolue. Cela est vrai si l'on veut dire que le développement des théories mécaniques et les progrès de la Physique contemporaine ont ruiné toute tentative de généralisation qu'on pouvait faire d'une proposition, valable seulement dans le domaine pour lequel elle avait été énoncée. Mais les tentatives de cette nature, seules ressources qu'ait l'esprit pour rajeunir perpétuellement les mêmes et vieux problèmes, et si intéressantes, si inévitables qu'elles puissent être, ne sont plus du domaine de la Science. Le savant qui s'y abandonne, et qui a bien droit, lui aussi, à ce délassement de la pensée libérée des entraves de l'expérience, quitte un moment le terrain solide où celle-ci est le seul arbitre. Cela ne veut pas dire, comme le pensaient les positivistes et leurs cousins, les énergétistes, que

ce domaine soit nettement circonscrit. Cette modestie n'est plus de mode chez les contemporains du plus magnifique essor qu'ait jamais connu la Physique. Nous voulons dire que si la Science élargit son propre domaine, si elle en recule chaque jour les limites, ce domaine est, à chaque étape, défini par celui où l'expérience permet de vérifier les déductions de la théorie. Le physicien qui renonce, *a priori*, à étendre hors de ce domaine des lois dont il ne peut apprécier la valeur qu'à l'intérieur de celui-ci, ne saurait, en bonne méthode, nier, *a priori*, la valeur de ces lois hors de ce domaine. Il doit seulement vérifier leur validité au fur et à mesure que la Science élargit son champ d'action et les transformer, ou plus exactement les compléter, s'il y a lieu. Une loi physique qui est vraie aujourd'hui ne sera pas fausse demain. Ce qu'elle a expliqué dans un domaine bien défini, elle l'expliquera toujours, mais en cherchant à s'étendre à un domaine distinct, elle se complétera peut-être, et la loi d'aujourd'hui ne nous apparaîtra peut-être demain que comme un aspect d'une loi plus générale ou plus complexe. Tant qu'on se place au point de vue de la Science, bien défini à une époque donnée, il n'est pas exact de dire que le progrès de celle-ci a diminué la valeur et la signification du principe de Carnot. Il est plus juste d'affirmer, au contraire, que ce principe a forcé le mécanisme à abandonner la conservation de l'énergie, au sens premier de ce concept, dans le domaine de l'activité humaine où s'applique le principe de Carnot. Ce changement de point de vue et d'échelle est la transformation profonde que le progrès de la Théorie de la chaleur a contribué à précipiter et d'où le mécanisme est sorti rajeuni, fortifié, armé pour une nouvelle et magnifique destinée. Cette transformation, à en juger par ce qui s'opère aujourd'hui dans les théories contemporaines, Théorie des

quanta et Mécanique ondulatoire, n'est que la première étape, sans doute, d'une évolution si étrange pour nous, si déconcertante pour nos habitudes ordinaires de pensée, qu'elle décourage toutes les tentatives que nous pourrions faire pour en prévoir, non le terme, mais seulement le sens. L'esprit du mécanisme a triomphé, certes, de l'obstacle que lui opposait la Théorie de la chaleur et il triomphera, à n'en pas douter, de bien d'autres obstacles encore, mais le mécanisme qui les aura franchis ne sera pas celui qui les avait abordés. Il ne cessera pas pour cela de s'appeler le mécanisme, comme notre pays porte encore le nom du premier peuple qui, il y a quinze siècles, réussit à y fonder un état permanent ; mais la France d'aujourd'hui, riche d'une longue histoire, n'est pas la France de Clovis, pas plus que le mécanisme de Bohr ou de Louis de Broglie n'est celui de Bernouilli ou de Laplace. L'historien de la Science doit s'efforcer avant tout de rechercher les choses nouvelles qui se cachent sous les vieux mots. Si le nom que nous donnons aux « formes » dans lesquelles nous voulons faire entrer le réel ne changent pas, les formes elles-mêmes évoluent sans cesse et se transforment sous la poussée de leur contenu. Dans cette opposition de l'idée et du fait, de la théorie et de l'expérience, par laquelle la Science progresse, ni l'idée, ni la théorie ne sont des données. Ce n'est pas le fait, un fait mutilé, qui se coule dans la forme antérieurement préparée, c'est la forme qui s'adapte, bon gré mal gré, au fait réel, et celui qui serait tenté de le nier n'aurait qu'à étudier les théories les plus récentes de la Physique pour apprendre à connaître les adaptations inattendues et tyranniques que nous impose le développement de cette science.

Sans les exigences impérieuses de l'expérience, l'esprit ne modifierait pas d'un seul coup toutes les notions d'es-

pace, de temps, de matière et de mouvement, de masse et d'énergie, et il n'abandonnerait pas aussi vite, dans les régions nouvelles et mystérieuses qu'il explore maintenant, les instruments longuement éprouvés de sa pensée. La théorie suivant laquelle la Science mutile le réel, pour le couler dans les « formes » éternelles de l'esprit humain, pouvait se comprendre aux heures triomphales de l'Energétique. Cette physique théorique avait ses cadres plus ou moins rigides, et quand le fait n'y pénétrait pas, elle le scindait. Au changement réel, elle cherchait à superposer le changement réversible auquel s'appliquaient ses lois. Cette physique était une véritable projection sur le réel d'une méthode de réflexion et de recherche abstraites. La Science du xx^e siècle représente, au contraire, une réaction vigoureuse de l'expérience. Les cadres anciens, incapables de recevoir la matière de plus en plus riche des faits, se brisent tour à tour. L'expérience gouverne. Il n'y a plus une théorie physique avec ses méthodes, ses tendances bien définies ; il y a des tentatives diverses dont l'esprit échappe à toute prévision ; il y a des explications que nous ne « comprenons » plus. L'esprit de l'homme et, avec lui, la Mathématique et la Philosophie, s'en vont, clopin-clopant, à la remorque de la Physique qui conduit la pensée humaine dans des directions qu'elle ne connaît pas elle-même.

Duhem, qui croyait que la théorie physique, en renonçant aux explications mécaniques et en prenant la forme abstraite de la Thermodynamique, avait atteint son plus haut degré de perfection, reconnaissait à toutes les tentatives antérieures, à celles de Galilée, de Carnot, de Mayer, comme à celles de Descartes, de Laplace ou de Poisson, l'honneur d'avoir contribué à la formation de la Science idéale et abstraite qu'il concevait. Que la Physique d'aujourd'hui lui rende à son tour cet honneur. Les

critiques que l'Energétique a adressées au mécanisme traditionnel, comme celles que la Philosophie a faites de la Science, ont contribué, dans une certaine mesure, et qui n'est pas négligeable, au progrès du mécanisme et de ses méthodes. C'est dans l'épreuve que les idées, comme les individus, se retrempent et se fortifient.

La Science d'aujourd'hui n'est pas seulement solidaire de toute la Science qui l'a préparée aux époques antérieures. Elle se rattache aussi, comme le montre l'histoire de la Théorie mécanique de la chaleur, au mouvement général des idées dans lequel elle ne forme pas un courant isolé. De plus en plus, elle en devient même le courant essentiel, celui qui définit ou sert à définir les directions diverses de la pensée contemporaine.

TABLE DES OUVRAGES, ARTICLES ET MÉMOIRES CITÉS

classés par ordre alphabétique de noms d'auteurs.

- ALEMBERT (D'). — *Premier chapitre de l'Essai sur les éléments de philosophie ou sur les principes des connaissances humaines* (tome 1^{er} des *Œuvres complètes*). Paris, 1821.
- ARIÈS (E.). — *L'œuvre scientifique de Sadi-Carnot. Introduction à l'étude de la Thermodynamique*. Paris, 1921.
- ARRHENIUS. — *Conférences sur quelques thèmes choisis de la Chimie physique pure et appliquée faites à l'Université de Paris du 6 au 13 mars 1911*. Paris, 1912.
- BERNOULLI (D.). — *Hydrodynamica seu de viribus et motibus fluidorum Commentarii*. Argentorati (Strasbourg), 1738.
- BERTRAND (J.). — *Thermodynamique*. Paris, 1887.
- BOLTZMANN. — *Leçons sur la théorie cinétique des gaz*. Traduction Galloti, t. I et t. II.
- BOUASSE. — *Cours de Thermodynamique*, 1^{re} partie. Paris, sans date.
- BOREL (E.). — *Le Hasard*. Paris, 1914.
- BRUHAT. — *Cours de Thermodynamique*. Paris, 1926.
- BRUNHES. — *La dégradation de l'énergie*. Paris, 1908.
- La diversité de fortune des deux principes de la Thermodynamique. *Scientia*, 1910, n^o XIII.
- BUFFON. — *Histoire naturelle*. Premier discours. *Œuvres complètes*. Paris, 1837.
- CARNOT (L.). — *Principes généraux de l'équilibre et du mouvement*. Paris, 1803.
- CARNOT (S.). — *Réflexions sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propres à développer cette puissance*. Paris, 1824.
- CLAPEYRON. — *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*. *Journal de l'Ecole royale Polytechnique*. Paris, 1834, 23^e cahier, t. XIV.
- CLAUSIUS. — *La théorie mécanique de la chaleur*. Traduction Folie. Paris, 1868.
- CLAUSIUS. — Ueber die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen. *Poggendorf Annalen* 100.
- COLDING. — Lettre aux rédacteurs du *Philosophical Magazine* sur l'histoire du principe de la conservation de l'énergie. *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. 1^{er}, 1864.
- COUTURAT. — De l'évolutionnisme physique et du principe de la conservation de l'énergie. *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1893.

- DUHEM. — *Le potentiel thermodynamique et ses applications*. Paris, 1886.
- Les théories de la chaleur. *Revue des Deux Mondes*, 1895.
- L'évolution des théories physiques du XVII^e siècle à nos jours. *Revue des questions scientifiques publiée par la Société scientifique de Bruxelles*. Louvain, 1896.
- *Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique*. Paris, 1897.
- *Thermodynamique et chimie*, Paris, 1892.
- *Les origines de la Statique*, t. I et II. Paris, 1905.
- ENRIQUES (F.). — *Les concepts fondamentaux de la Science*. Traduction Rougier. Paris, 1919.
- GIBBS (W.). — *Equilibre des systèmes chimiques*. Traduit par H. Le Chatelier. Paris, 1899.
- *L'équilibre des substances hétérogènes. Exposé abrégé par Willard Gibbs*. Traduit et complété de notes explicatives par Georges Matisse. Paris, 1919.
- GOUY. — Sur l'énergie utilisable. *Journal de physique*, 2^e série, t. VIII, 1889.
- HELMHOLTZ. — *Mémoire sur la conservation de la force*. Traduction Pérard. Paris, 1869.
- *Exposé élémentaire de la transformation des forces naturelles*. Traduction Pérard jointe à celle du mémoire sur la conservation de la force. Paris, 1869.
- *Sur la Thermodynamique des phénomènes chimiques*, cité d'après Duhem : *Le potentiel thermodynamique et ses applications...* Paris, 1886.
- HIRN. — *Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur*. Colmar, 1862.
- HORTSMANN. — *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXX, 20 novembre 1873, cité d'après Duhem : *Le potentiel thermodynamique et ses applications*. Paris, 1886.
- JEANS (J.-M.). — *Théorie dynamique des gaz*, traduction sur la 3^e édition anglaise par Clero. Paris, 1925.
- LARMOR (J.). — La nature de la chaleur déduite directement du postulat de Carnot. *Revue générale des sciences*, 30 mai 1918.
- LECHALAS. — Sur la réversibilité du monde matériel. *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1894.
- MACH. — *La Mécanique*. Paris, 1904.
- MASSIEU (F.). — Sur les fonctions caractéristiques. C. R. de l'Académie des sciences, LXIX, p. 858 et 1057-1069. Mémoire sur les fonctions caractéristiques des divers fluides et sur la théorie des vapeurs. *Mémoires des savants étrangers*, t. XXII, année 1876, et *Journal de physique*, VI, 1877, p. 216.
- MAXWELL. — *La chaleur*, traduction d'après la 8^e édition anglaise par G. Mouret. Paris, 1891.
- MICHAUD (F.). — La dégradation de l'énergie et le principe de Carnot. *Revue de Métaphysique et de Morale*, mars-avril 1919.

- MOURET (G.). — Sadi-Carnot et la science de l'énergie. *Revue générale des Sciences*, 1892.
- OSTWALD. — La déroute de l'atomisme contemporain. *Revue générale des sciences*, 1895.
- *L'énergie*. Paris, 1924.
- J. PERRIN. — *Les principes*. Paris, 1903.
- PLANCK. — *Leçons de Thermodynamique*. Paris, 1913.
- POINCARÉ (H.). — *Thermodynamique*. Paris, 1892.
- Le mécanisme et l'expérience. *Revue de Métaphysique et de Morale*, 1893.
- *La valeur de la science*. Paris, 1909.
- *Science et hypothèse*. Paris, sans date.
- RANKINE. — On the reconcentration of the mechanical Energy of the Universe. *Phil. Mag.*, 4^e série, vol. IV.
- On the general Law of the Transformation of Energy. *Phil. Mag.*, V, 1853.
- Outlines of the Science of Energetics (*Proceedings of the philosophical Society of Glasgow*), III, 1848-1855.
- Sur l'expression énergie potentielle et sur la définition des quantités physiques. *Annales de Chimie et de Physique*, 1868, 4^e série, t. XIII.
- De la nécessité de vulgariser la seconde loi de la thermodynamique. *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XII.
- REY (A.). — *La théorie de la Physique*. Paris, 1923.
- *Le retour éternel et la philosophie de la physique*. Paris, 1927.
- RIGNANO (E.). — La morale de l'harmonie de la vie. *Revue de Métaphysique et de Morale*, janvier-mars 1929.
- SEGUIN. — *De l'influence des chemins de fer et de l'art de les tracer et de les construire*. Paris, 1839.
- STEWART (B.). — *La conservation de l'énergie*. Paris, 1879.
- TAIT. — *Conférences sur quelques-uns des progrès récents de la Physique*, traduction Krouchkoll. Paris, 1887.
- THOMSON (W.). — Absolute Thermometric scale form ded on Carnots theory of Heat 1848 (VIII). *Proceedings of the Cambridge Philosophical society*. Cambridge, 1866.
- On a Universal Tendency in Nature to the Dissipation of Mechanical Energy. *Phil. M.*, IV, 1852.
- TYNDALL (J.). — *La chaleur considérée comme un mode de mouvement*. Traduit de l'anglais par l'abbé Moigno. Paris, 1864.
- URBAIN. — *L'énergétique des réactions chimiques*. Paris, 1925.
- VERDET. — *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris, 1868, t. I.
- WASHBURN (E.-W.). — *Principes de chimie physique*. Paris, 1925.
-

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE.	I
------------------	---

INTRODUCTION	
------------------------	--

La théorie de la chaleur emprunte à la Mécanique son esprit et sa méthode. — Le principe général de la Statique. — Le concept de travail mécanique. — Inconvénients de la désignation des concepts par les mots empruntés au vocabulaire courant. — Comment on peut mettre le principe de la Statique sous la forme d'une loi d'invariance, de conservation ou de compensation. — L'extension, par Leibniz, du principe précédent à la Dynamique. — La signification de la relation découverte par Leibniz. . . .	9
--	---

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER. — L'ŒUVRE DE SADI-CARNOT. LES ORIGINES DU PRINCIPE D'INVOLUTION.

Intérêt que présente pour notre étude l'œuvre de Carnot. — Les préoccupations utilitaires qui ont inspiré cette œuvre. — La méthode de Carnot. — La base mécanique de la théorie : l'impossibilité du mouvement perpétuel. — Les idées admises par Carnot sur la nature de la chaleur. — Le principe de Carnot. — L'analogie entre les machines à feu et les machines hydrauliques. — L'idée de cycle. — La réversibilité. — La machine parfaite. — Le rendement maximum ne dépend pas de l'agent. — Les conséquences déduites par Carnot de sa théorie. — La fonction de Carnot. — Les idées de Carnot, révélées par ses Notes posthumes, sur l'équivalence entre la chaleur et le travail. — Le rôle des conceptions mécanistes dans l'œuvre de Carnot. — Quel devait être le développement ultérieur de la Thermodynamique, tel que l'avaient préparé les travaux de Carnot. . .	17
--	----

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE II — L'ŒUVRE DE CLAUSIUS : L'ADAPTATION DE LA THÉORIE DE CARNOT AUX IDÉES NOUVELLES. L'ENTROPIE.

Les idées qui ont présidé à la découverte du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. — Bref aperçu historique de

cette découverte. Les précurseurs : Rumford, Davy, Mohr, Seguin, Joule et Mayer. — La synthèse d'Helmholtz. — Le problème posé par W. Thomson. Comment Clausius concilie la théorie de Carnot avec la doctrine de l'équivalence. — Probité de Clausius à l'égard de Carnot. — L'usage que fait Clausius des hypothèses mécanistes. — L'axiome de Clausius ; son caractère d'évidence. Les objections de Hirn. — Les transformations équivalentes ; la valeur de transformation. — Valeur totale des transformations qui composent un cycle non réversible. — La température absolue ; son expression en fonction de la température donnée par un thermomètre à gaz idéal. — Expression du second principe de la Théorie de la chaleur pour des cycles non fermés. — L'entropie et les analogies des propriétés de cette fonction et de celles de l'énergie. — La loi de l'augmentation de l'entropie pour un système isolé. — Comparaison entre la théorie de Carnot et sa traduction par Clausius.

57

III^e PARTIE

Le rôle du concept d'entropie dans le développement de la Thermodynamique après Clausius.

CHAPITRE III. — L'ENTROPIE ET L'ÉNERGIE UTILISABLE.

Le principe de l'équivalence, loi de causalité. — Le second principe introduit une dissymétrie entre l'état initial et l'état final d'une transformation. — Conservation et évolution. — Critique de l'assimilation trop complète entre la chaleur et le travail et de l'extension du concept d'énergie à la Théorie de la chaleur. — La recherche d'une identification entre le travail et la chaleur éloigne la théorie du réel. — Les deux courants d'idées qui ont présidé au développement de la Thermodynamique ; l'énergie et l'entropie. — Diversité de fortune des deux principes. — L'utilisation du concept d'énergie pour la traduction du second principe ; les contradictions de cette méthode. — Le dédoublement du concept d'énergie : la quantité et la qualité de l'énergie. — Première tentative de distinction par Rankine de deux catégories d'énergies. — Le retour à la notion fondamentale de travail : l'énergie libre d'Helmholtz. — L'énergie utilisable de Gouy ; son utilisation pour une exposition d'ensemble de la Thermodynamique. — Parallélisme entre les deux langages qui utilisent l'entropie et l'énergie utilisable. — Le principe de Carnot est premier.

107

CHAPITRE IV. — L'ENTROPIE, VARIABLE DE POSITION. SON ANALOGIE AVEC LE VOLUME.

La théorie énergétique de Rankine. Ses tendances générales. — Rôle joué par l'énergie ; l'homogénéité des différentes formes de l'énergie. L'injustice d'Ostwald à l'égard de Rankine. — La

distinction des deux facteurs de l'énergie. — L'analogie du volume et de l'entropie est légitime tant qu'on demeure dans le domaine de la réversibilité. — Critique des arguments invoqués pour poursuivre cette analogie dans le domaine de l'irréversibilité. — Ce qu'est la réversibilité complète exigée par l'analogie précédente. — Le double aspect de la théorie : l'aspect rationnel et l'aspect réel. — Une théorie qui n'aurait d'autre but que de trouver des lois d'invariance aboutirait à la négation de tout changement. — L'énergétique de Rankine utilise une comparaison commode entre deux ordres de faits différents. . . . 139

CHAPITRE V. — L'ENTROPIE, POTENTIEL THERMODYNAMIQUE.

Le couronnement de la Thermodynamique. Caractère de cette science dans cette dernière époque. — L'intégration de la Mécanique chimique dans la Science générale constituée par Gibbs. — La notion de potentiel thermodynamique. — Les tentatives de Rankine et de Berthelot. — L'utilisation de l'entropie comme potentiel thermodynamique. Ses difficultés. — Les fonctions caractéristiques de Massieu. — L'utilisation de ces fonctions par Gibbs comme potentiels thermodynamiques. — La loi générale de l'équilibre. — L'unité réalisée, œuvre de l'esprit. . . 157

CHAPITRE VI. — LE MÉCANISME ET L'ENTROPIE.

Justification de la place donnée à cette étude. — Etat des doctrines mécanistes au début du XIX^e siècle. — Rôle de ces doctrines dans le développement de la Théorie de la chaleur. — Les difficultés rencontrées dans cette théorie ; la critique du mécanisme. — Les tentatives d'explication mécanique du second principe ; les systèmes monocycliques d'Helmholtz. — L'explication statistique de l'irréversibilité ; le démon de Maxwell. — La diffusion des gaz. — L'entropie et la probabilité. 175

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les deux principes de la théorie : symétrie et dissymétrie des relations de la chaleur et du travail. — Comment Carnot a conçu la liaison de la Mécanique et de la Théorie de la chaleur ; le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel n'est pas identique à celui de la conservation de l'énergie. — Comment ce rattachement est conçu par l'énergétique, qui se développe en marge des faits réels. — La primauté passe du concept d'énergie à celui d'énergie utilisable, en même temps que s'affaiblissent les liens avec la Mécanique. — La crise intérieure de la Physique à la fin du siècle dernier. — Le réveil du mécanisme ; comment il triomphe de l'obstacle rencontré. — La valeur du principe de Carnot et les transformations du mécanisme. — L'expérience gouverne la Science. 199

Poitiers. — Société Française d'Imprimerie et de Librairie
